



Departamento de Física Aplicada I. Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid

DESTILACIÓN EN MEMBRANAS DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE ALCOHOLES

Tesis Doctoral

MARÍA DEL CARMEN GARCÍA PAYO

Madrid, 1998



Departamento de Física Aplicada I
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid

Destilación en membranas de disoluciones acuosas de alcoholes

Memoria presentada por Dña. MARÍA DEL CARMEN GARCÍA PAYO
para optar al grado de DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS por la
Universidad Complutense de Madrid.

Madrid, 1.998

*A mis padres pues para ellos la
educación de sus hijos ha sido su mayor
satisfacción.*

A mis hermanos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Física Aplicada I de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid. Son muchas las personas que han participado directa o indirectamente y que han estado a mi lado durante la realización de esta tesis. En primer lugar, me gustaría expresar mi agradecimiento al Prof. D. Cristóbal Fernández Pineda, director de este trabajo, por la confianza depositada en mi persona a lo largo de estos años. Nuestras largas y “cabezonas” discusiones fueron muy enriquecedoras y me alegro de haberle tenido como maestro.

Asimismo, quiero agradecer al Director del Departamento de Física Aplicada I, Prof. D. Juan Ignacio Mengual Cabezón, y a todos los miembros del mismo, por su ayuda en estos años. En concreto, debo mencionar a Amparo Izquierdo Gil por su colaboración desde el comienzo de este trabajo. También agradezco al Prof. D. Carlos Fernández Tejero la posibilidad de utilizar su estación de trabajo para realizar los cálculos teóricos y a Ricardo Brito y Marisol Ripoll por ayudarme con los programas de FORTRAN.

Afortunadamente, durante estos años he podido trabajar con muchas personas de distintos Departamentos y Facultades, los cuales siempre han estado dispuestos a ayudarme. Aquí, me gustaría agradecer a la Prof. D^a. Irmina Hernández Fuentes, del Departamento de Química-Física de la Facultad de Químicas, la posibilidad de realizar las medidas de viscosidades en su laboratorio y con ello haber tenido la oportunidad de conocerla. También quiero agradecer al Director de dicho Departamento, Prof. D. Javier Núñez Delgado, y a sus colaboradores Valentín, Jesús y José por su ayuda en la calibración de las sondas Pt-100, por los muchos litros de agua destilada que nos facilitaron y los buenos ratos y risas compartidos.

Igualmente, deseo expresar mi agradecimiento al Prof. D. José Morales Bruque, del Departamento de Física de la Universidad de Extremadura, por brindarme la oportunidad de

medir ángulos de contacto y abrirme las puertas de su laboratorio. A Marisa, Carmen y Luis por su ayuda en todo momento y por su cálida e inolvidable compañía en Badajoz.

También me gustaría agradecer al Prof. D. Jacek Gliński, de la Universidad de Wrocław (Polonia), por haberme proporcionado desinteresadamente los datos sobre tensiones superficiales de disoluciones acuosas de alcoholes, tan útiles en el capítulo 3 de esta tesis.

Además, quiero agradecer a Miguel Angel Martín, del Departamento de Física Aplicada III de esta Facultad, su ayuda con el programa TestPoint[®] empleado en las medidas de la conductividad térmica de las membranas, y al Dr. D. Manuel Domínguez Alonso, del Instituto del Frío (C.S.I.C.), por facilitarme el material aislante para verificar dicho dispositivo y por contribuir con su experiencia al desarrollo de estas medidas.

Del mismo modo, agradezco al Prof. D. Vicente Quesada, de la Facultad de Matemáticas, sus consejos en el manejo del programa STATGRAPHICS utilizado en el tratamiento estadístico de los ajustes realizados en este trabajo.

Pero, sin duda, han sido los amigos y los seres queridos los que más han soportado mis lamentos cuando se deterioraban los aparatos, o cuando surgía la desesperación en los malos momentos y, también, los que han compartido conmigo las ilusiones y alegrías. A todos ellos quiero agradecerles su aguante, amistad y amor. En especial, a Elvira por su apoyo incondicional, nuestras largas charlas en las comidas y el estar a mi lado en todo momento. A Juan Pedro por sus “e-mails” reanimadores y por escucharme durante horas. A mis chicas de la piscina por aguantarse las ganas de ahogarme durante tantos años. Y a Carlos por sus desayunos.

Y, sobre todo, a Miguel Angel por estar a mi lado, darme fuerzas para terminar y devolverme mi sonrisa.

Por último, a mis padres y hermanos que sin su amor y su apoyo total no hubiese sido posible este trabajo, especialmente a mi hermana Iluminada que ha sido durante toda mi vida mi mayor soporte, mi mejor amiga.

Este trabajo ha sido llevado a cabo con la ayuda financiera de la CICYT (proyectos ALI-91-1126-CO3-02 y ALI-94-1044-CO3-02), con la que ha sido posible adquirir parte del material utilizado.

Índice

Agradecimientos	v
-----------------	---

Índice	vii
--------	-----

Capítulo 1: Introducción general	1
----------------------------------	---

1.1 Fenómenos de transporte a través de membranas.....	1
1.2 Destilación en membranas.....	2
1.2.1 Principios de la destilación en membranas.....	5
1.2.2 Modalidades.....	6
1.2.3 Membranas	7
1.2.4 Ventajas y limitaciones	8
1.3 Pervaporación	10
1.4 Objetivos y estructura de la tesis	11
1.5 Bibliografía.....	12

Capítulo 2: Dispositivos y métodos experimentales	15
---	----

2.1 Introducción.....	15
2.2 Dispositivos para la destilación en membranas	16
2.2.1 Células.....	16
2.2.1.1 Con “gap” de aire.....	16
2.2.1.2 En contacto directo	19
2.2.2 Elementos auxiliares	20
2.2.2.1 Depósitos de líquidos.....	20
2.2.2.2 Conexiones y tubos.....	21
2.2.2.3 Bombas.....	21
2.2.3 Sistema de medida de presiones	22
2.2.4 Sistema de control y medida de temperaturas	22
2.2.4.1 Termostatos de circulación.....	22
2.2.4.2 Cambiadores de calor.....	22
2.2.4.3 Sondas termométricas Pt-100	23
2.2.5 Sistema de medida de niveles.....	23
2.3 Membranas	23
2.4 Disoluciones	24
2.5 Métodos experimentales	24
2.5.1 Medidas de la temperatura.....	24

2.5.2 Medidas del flujo.....	26
2.5.3 Medidas de la presión	27
2.5.4 Medidas de la concentración.....	27
2.5.5 Medidas complementarias.....	28
2.5.5.1 Medidas del espesor del “gap” de aire.....	28
2.6 Técnicas de caracterización de las membranas	31
2.6.1 Presión de entrada de líquido.....	31
2.6.2 Conductividad térmica de las membranas.....	32
2.6.3 Microscopía electrónica de barrido	34
2.6.4 Ángulos de contacto en el sistema membrana-disolución.....	36
2.6.5 Espesor y porosidad de la membrana	36
2.7 Técnicas de caracterización de las disoluciones.....	38
2.7.1 Medida de la densidad	38
2.7.2 Medida de la viscosidad.....	40
2.8 Bibliografía.....	42
Capítulo 3: Presión de entrada de líquido en membranas hidrófobas	43
3.1 Introducción	43
3.2 Fundamento teórico.....	44
3.3 Métodos experimentales.....	50
3.3.1 Medidas de la presión de entrada de líquido	50
3.3.2 Medidas de los ángulos de contacto	51
3.4 Resultados experimentales	52
3.4.1 Medidas de la presión de entrada de líquido	52
3.4.2 Medidas de los ángulos de contacto	59
3.5 Discusión de resultados.....	60
3.5.1 Determinación de r y γ_L^m a partir de las curvas LEP- γ_L	61
3.5.2 Determinación de r , R/r y α a partir de las medidas del LEP y de θ_A	67
3.5.3 Análisis de los valores experimentales del ángulo de contacto.....	70
3.6 Bibliografía.....	71
Capítulo 4: Fundamento teórico	73
4.1 Introducción	73
4.2 Polarización de temperaturas.....	76
4.2.1 Con “gap” de aire.....	77
4.2.1.1 Coeficiente de transferencia de calor para la condensación en película de una mezcla de vapores.....	84
4.2.2 En contacto directo.....	85
4.3 Polarización de concentraciones.....	88

4.3.1 Con “gap” de aire.....	89
4.3.2 En contacto directo.....	90
4.4 Ecuaciones del flujo molar transportado para sistemas multicomponentes. Ecuaciones de Stefan-Maxwell.....	92
4.5 Conductividad térmica de las membranas.....	95
4.6 Lista de símbolos.....	97
4.7 Bibliografía.....	98
Capítulo 5: Resultados experimentales	101
5.1 Introducción.....	101
5.2 Medidas con “gap” de aire.....	102
5.2.1 Influencia de la temperatura media.....	105
5.2.2 Influencia de la diferencia de temperaturas.....	111
5.2.3 Influencia de la velocidad de paso, tangencialmente a la membrana, de la disolución.....	116
5.2.4 Influencia del espesor del “gap” de aire.....	119
5.2.5 Influencia de la concentración inicial y del tipo de alcohol.....	122
5.2.6 Influencia del tipo de membrana.....	130
5.3 Medidas en contacto directo	132
5.3.1 Influencia de la temperatura.....	135
5.3.2 Influencia de la concentración inicial.....	137
5.4 Medidas de la conductividad térmica de la membrana	138
5.5 Bibliografía.....	143
Capítulo 6: Aplicación de los modelos e interpretación de resultados	147
6.1 Influencia del número de Reynolds	148
6.2 Polarización de temperaturas. Cálculo de los coeficientes de transferencia de masa y de calor	151
6.3 Determinación de los flujos de masa transportados para sistemas multicomponentes	160
6.4 Bibliografía.....	174
6.5 Apéndice A: cálculo de N_a y N_w	175
6.6 Apéndice B	178
Conclusiones	183

Capítulo 1

Introducción general

1.1 Fenómenos de transporte a través de membranas

En la naturaleza hay un gran número de fenómenos en los que alguna magnitud física es transportada de una región de un sistema a otra. En todos los casos, ésto es debido a la existencia de un gradiente de concentración, temperatura, presión, potencial eléctrico, etc. A estos procesos se les denomina fenómenos de transporte, y son descritos mediante ecuaciones fenomenológicas que relacionan el flujo con su correspondiente fuerza generalizada, y que bajo ciertas condiciones adoptan la forma de proporción. En este trabajo nos restringiremos a los fenómenos de transporte que ocurren en las membranas.

En algunos procesos de transporte en membranas las fuerzas generalizadas dan lugar a fenómenos acoplados. Así, una diferencia de temperaturas a través de la membrana puede dar lugar no sólo a un flujo de calor, sino también a un transporte de materia. Además, puede haber un acoplamiento entre flujos de modo que el flujo de un componente lleve aparejado el de otro u otros. Un ejemplo de este acoplamiento lo constituye el flujo de agua que acompaña a los iones de una disolución acuosa cuando son transportados a través de la membrana debido a la acción de una diferencia de potencial eléctrico.

Se distinguen dos clases de procesos de transporte a través de membranas que emplean como fuerza impulsora una diferencia de temperaturas: la termoósmosis y la destilación en membranas [1, 2]. La termoósmosis es un proceso donde un líquido es transportado a

través de una membrana porosa o no porosa que separa, a su vez, dos líquidos a diferentes temperaturas. En la destilación en membranas el transporte se realiza en fase vapor a través de una membrana porosa e hidrófoba. Se utiliza para separar disoluciones de solutos volátiles o no volátiles.

La destilación en membranas puede compararse, en cuanto a prestaciones, con otras técnicas en membranas, industrialmente aplicadas en la separación de disoluciones de solutos no volátiles, como la ósmosis inversa. Actualmente, la ósmosis inversa se utiliza en la industria en procesos como la desalación, la producción de agua ultrapura y la concentración de alimentos (zumos, azúcar, leche, etc.). En ella se emplea como fuerza impulsora una diferencia de presiones, y su mecanismo está basado en la disolución-difusión de los disolventes, principalmente agua, a través de una membrana densa. La eficiencia de la ósmosis inversa está fuertemente acotada por la presión osmótica para altas concentraciones (la presión osmótica del agua del mar es de 25 bar) y por la polarización de concentraciones. La retención en la membrana de solutos no volátiles es del 98-99%.

Para separar disoluciones de solutos volátiles se emplean, principalmente, dos procesos a través de membranas que son: la pervaporación y la destilación en membranas. A continuación, se muestran cuáles son las características de los dos procesos, sus ventajas, inconvenientes y aplicaciones.

1.2 Destilación en membranas

El término de destilación en membranas procede de la similitud con la destilación convencional. Ambos se basan en el equilibrio líquido-vapor, y ambos procesos requieren que se les suministre el calor latente de vaporización para que se realice el cambio de fase.

La destilación en membranas es un proceso de evaporación que se distingue de otros procesos en membranas porque la membrana no forma parte activa en la separación. Sus funciones son separar mecánicamente dos líquidos que están a temperaturas diferentes y soportar la interfase líquido-vapor. Las membranas utilizadas son microporosas e hidrófobas y, por tanto, sus poros no se “mojan” por la mezcla líquida. La diferencia de presiones parciales de vapor, debida a la diferencia de temperaturas aplicada entre las dos caras de la membrana, provoca que el vapor se transporte, generalmente, del lado caliente al lado frío.

Findley [3, 4] fue el primero en publicar los resultados de su trabajo sobre destilación en membranas. A finales de los 60, publicó una teoría muy básica y los resultados de sus experimentos en contacto directo usando una variedad de membranas de materiales diversos. Observó que los flujos medidos eran hasta tres órdenes de magnitud superiores a los flujos observados hasta entonces con membranas densas.

Con los avances en técnicas de fabricación de nuevas membranas a primeros de los años 80 [5], se recobró el interés por la destilación en membranas al ser posible fabricar membranas con altas porosidades y espesores pequeños, y consiguiendo con ellas aumentos significativos en los flujos de masa a través de las membranas.

A partir de entonces, numerosos investigadores han trabajado en la separación de diferentes tipos de disoluciones. La mayoría de las investigaciones han ido encaminadas hacia la separación de disoluciones de solutos no volátiles. Las primeras publicaciones (Drioli et al. [6] y Sarti et al. [7]) se centraron en la desalación de aguas. Tasaka et al. [8] compararon la termoósmosis y la destilación en membranas para disoluciones acuosas de sales de diferentes concentraciones y temperaturas, y observaron que los flujos obtenidos con destilación en membranas eran muy superiores a los obtenidos en termoósmosis. Otra de las aplicaciones industriales más prometedoras está en el sector de la alimentación, en concreto, en la concentración de zumos, leche, etc. [9, 10].

Sólo unos pocos autores han estudiado la posibilidad de separar disoluciones acuosas de solutos volátiles mediante destilación en membranas. A principios de los 80, Metha et al. [11] compararon los diferentes procesos en membranas utilizados para separar disoluciones de alcoholes en agua. Observaron que la presión osmótica del etanol en agua era muy elevada (90 atm para una concentración del 20% en etanol), lo que hace muy difícil aplicar la ósmosis inversa, y ello les llevó a indicar la posibilidad de separar solutos volátiles por destilación en membranas. Los primeros en estudiar la viabilidad de separar disoluciones acuosas de alcoholes y ácidos por destilación en membranas fueron Honda et al. [12].

Mulder et al. [13] y Udriot et al. [14] combinaron la destilación en membranas y la pervaporación con los biorreactores de membranas para separar el alcohol etílico producido en la fermentación del azúcar de caña.

Tomaszewska et al. [15] estudiaron la concentración de ácidos usando la destilación en membranas. También examinaron el efecto en el flujo y en el factor de separación de la adición de un soluto no volátil, en concreto FeCl_3 , a una disolución acuosa de ácido

clorhídrico [16], observando que la presencia de una sal en el alimento decrece la solubilidad del HCl gaseoso, lográndose así un mayor flujo molar a través de la membrana.

La separación de aceótropos de las mezclas de alcohol-agua es de gran importancia para la industria. Una mezcla aceotrópica es aquella cuya composición de equilibrio en la fase vapor es igual a la composición en la fase líquida y, por lo tanto, la separación de sus componentes por destilación convencional es imposible. Las mezclas aceotrópicas han sido separadas industrialmente por medio de técnicas de destilación extractivas, encareciendo el coste de producción. Es posible separar estas mezclas mediante destilación en membranas tal como demuestran Udriot et al. [17], puesto que la composición del permeado puede variar debido a la diferencia de las velocidades de difusión de cada uno de los componentes. Si esta diferencia es significativa, la separación de aceótropos mediante destilación en membranas puede lograrse, aunque no se consigue una separación total sino que se separa las mezclas en dos fracciones: una hipoaceotrópica y otra hiperaceotrópica [18].

La separación de aceótropos, basada en las diferentes velocidades de difusión en una película gaseosa, fue propuesta por Fullarton et al. [19] y posteriormente por McDowell et al. [20]. En estos procesos, llamados destilación por difusión, una película líquida calentada a temperatura por debajo del punto de ebullición está separada, de una película líquida enfriada, por un hueco que contiene un gas inerte a través del cual aparece un fenómeno de difusión. En destilación en membranas, ese hueco se reduce a la anchura de los poros de la membrana hidrófoba, permitiendo una optimización de la longitud del camino de difusión con respecto a los flujos y al factor de separación.

También, otros investigadores han utilizado la destilación en membranas para separar gases. Por ejemplo, Zakrzewska-Trznadel et al. [21] estudiaron la separación de isótopos del oxígeno (oxígeno16/oxígeno18) a través de membranas microporosas e hidrófobas.

Por último, si la diferencia de presiones de vapor se produce por una diferencia de concentraciones se le llama destilación osmótica [22-25]. En estos casos, el sistema se mantiene en condiciones isotérmicas y la diferencia de concentraciones es producida, normalmente, por solutos no volátiles.

Por tanto, la destilación en membranas es un proceso de transporte en membranas que, complementado con diferentes técnicas de ingeniería, permite bien elevar el rendimiento industrial de los procesos en membranas, o bien incrementar la calidad de los productos.

1.2.1 Principios de la destilación en membranas

El nombre de destilación en membranas debe ser aplicado a los procesos en membranas con las siguientes características:

- La membrana debe ser porosa, con elevada porosidad. Debe tener una baja conductividad térmica a fin de minimizar las pérdidas de calor por conducción a través de la membrana, y una buena resistencia química, térmica y mecánica que aumente su tiempo de vida.
- Los poros de la membrana no deben “mojarse” por los líquidos.
- Dentro de los poros de la membrana no debe producirse condensación capilar.
- La membrana no debe alterar el equilibrio líquido-vapor de los diferentes componentes.
- Al menos un lado de la membrana debe estar en contacto directo con el líquido.
- Para cada componente, la fuerza motriz de este proceso es la diferencia de presiones parciales de vapor entre los lados de la membrana.

Los procesos de transporte se muestran esquemáticamente en la Fig .1.2.1 y son: 1) evaporación en el lado caliente de la membrana, 2) transporte en fase vapor a través de los poros de la membrana, y 3) condensación en el lado del permeado. Esta condensación puede ocurrir dentro o fuera de la célula.

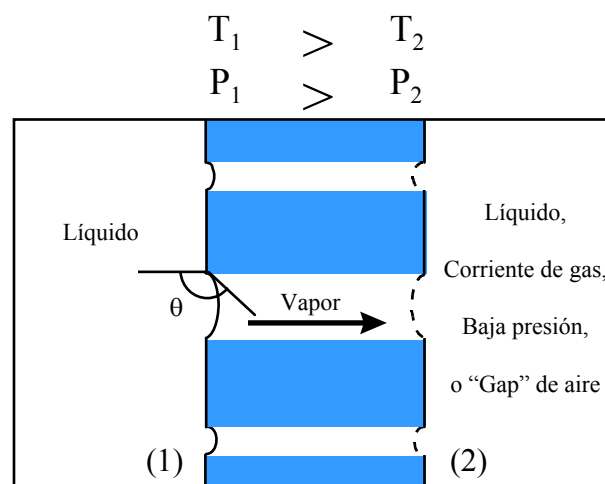


Fig .1.2.1: Interfase líquido-vapor en destilación en membranas. θ es el ángulo de contacto en la interfase.

1.2.2 Modalidades

En la Fig. 1.2.2 se muestran las modalidades más comunes de los procesos de destilación en membranas. Todas ellas son consistentes con las características del proceso descritas anteriormente. La diferencia entre ellas es la forma de recoger los vapores transportados a través de la membrana que puede ser: (a) condensándose en un líquido que está en contacto directo con la membrana (destilación en membranas en contacto directo); (b) condensándose en una superficie fría separada de la membrana por un hueco de aire (destilación en membranas con “gap” o banda de aire); (c) arrastrando los vapores con una corriente de gas inerte (destilación en membranas por arrastre de gas); (d) aplicando un vacío reducido (destilación en membranas a baja presión). En estas dos últimas modalidades, los vapores se condensan fuera de la célula.

El tipo de destilación en membranas empleado depende de la composición del permeado, flujo y volatilidad de los compuestos a separar. Normalmente, la destilación en membranas en contacto directo es la más utilizada en la separación de solutos no volátiles. La destilación en membranas con “gap” de aire se utiliza tanto con solutos volátiles como con los no volátiles, mientras que las dos últimas modalidades se suele usar para la separación de solutos volátiles, donde lo que interesa es el permeado y la calidad de éste.

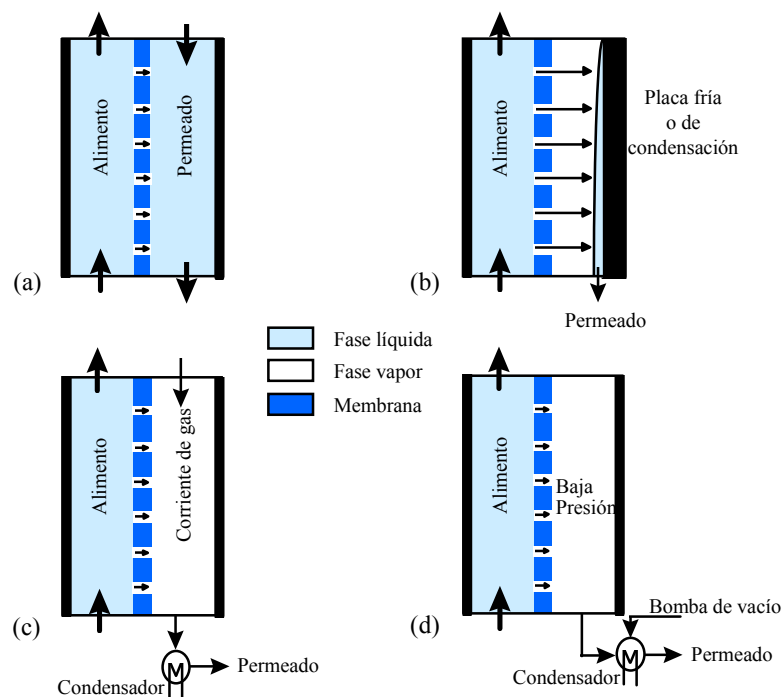


Fig. 1.2.2: Modalidades de destilación en membranas: (a) en contacto directo, (b) con “gap” de aire, (c) mediante arrastre de un gas inerte y (d) a baja presión.

La destilación en membranas en contacto directo (DCMD) es la más antigua y la más simple. La principal ventaja de este sistema es que puede usarse con cualquier configuración de membrana (planas, tubulares, capilares, fibra hueca, etc.). Esta modalidad suele emplearse para separar disoluciones de solutos no volátiles, principalmente disoluciones acuosas de sales.

La destilación en membranas con “gap” de aire (AGMD) hace uso de una superficie fría dentro de la célula donde se condensan los vapores transportados a través de la membrana. La principal ventaja frente a la DCMD es que reduce las pérdidas de calor a través de la membrana considerablemente. Sin embargo, sólo se pueden usar membranas planas o tubulares debido a la necesidad de una superficie de condensación, por lo tanto, la relación volumen de la célula frente al área de la membrana es mayor que en la DCMD, lo que la hace menos atractiva para la industria.

En la destilación en membranas por arrastre de gas (SGMD), una corriente de gas inerte es usada para arrastrar los vapores, los cuales se condensan fuera de la célula. El estudio de la transferencia de calor en esta modalidad es mucho más complejo. Basini et al. [26] observaron que los flujos son más altos que en el caso de AGMD e independientes de la temperatura del gas inerte, y que las pérdidas de calor a través de la membrana son comparables a las de los experimentos con AGMD.

La última modalidad es la destilación en membranas a baja presión (VMD) que consiste en aplicar un pequeño vacío en el lado del permeado, extrayendo así los vapores para condensarlos fuera de la célula. Sólo ha sido utilizado a escala de laboratorio por unos pocos investigadores, en la mayoría de los casos para separar componentes volátiles en disoluciones acuosas diluidas [27-31]. Los flujos que se obtienen con esta modalidad son mayores que con las otras, pero hay que tener un especial cuidado para evitar que los poros de la membrana se “mojen”, ya que la diferencia de presiones de vapor en la interfase es mucho mayor que en las otras modalidades de destilación en membranas.

1.2.3 Membranas

Actualmente las membranas utilizadas en destilación en membranas son de PTFE (politetrafluoretileno), PP (polipropileno) y PVDF (di-fluoruro de polivinilideno), cuyos tamaños de poro oscilan entre 0.1 y 1 μm y sus porosidades entre el 60 y el 90%. Existen diferentes técnicas de fabricación de membranas microporosas e hidrófobas [32] como: sinterización, extrusión, inversión de fase, separación de fase inducida térmicamente, etc.

Incluso hay investigadores, como Wu et al. [33], que utilizan membranas hidrófilas, de acetato de celulosa y nitrato de celulosa, modificando su superficie para hacerlas hidrófobas y obtienen resultados óptimos en los experimentos de destilación en membranas.

Se han diseñado una gran variedad de células para los procesos de destilación en membranas. La mayoría de los módulos utilizados a escala de laboratorio son diseñados para usarlos con membranas planas, ya que éstas son más versátiles que las tubulares o las de fibra hueca. Las membranas planas son más fáciles de reemplazar y con la misma célula se pueden ensayar diferentes tipos de membranas, pero su área eficaz al transporte es pequeña.

Las membranas tubulares y las de fibra hueca son difíciles de reemplazar, ya que normalmente son parte integrante del módulo. Además, en la mayoría de los casos, sólo se pueden emplear con la modalidad de contacto directo. Sin embargo, ofrecen una mayor área (mejorando la relación volumen del módulo/área efectiva de la membrana).

1.2.4 Ventajas y limitaciones

Las ventajas de la destilación en membranas respecto a otros procesos como ósmosis inversa, destilación convencional o pervaporación son:

- a) Debido a la ausencia de transporte líquido en los procesos de destilación en membranas especies como iones, macromoléculas, coloides o solutos no volátiles, los cuales no pueden evaporarse y difundirse a través de la membrana, se retienen totalmente en el alimento. Por tanto, pueden tratarse disoluciones de altas concentraciones de solutos no volátiles, cuyas altas presiones osmóticas hacen imposible la utilización de procesos de ósmosis inversa, y producir agua ultrapura en un solo paso.
- b) Pueden usarse temperaturas más bajas que en la destilación convencional, ya que no es necesario calentar por encima del punto de ebullición. Por tanto, es posible usar energías de desecho de los procesos en la industria y fuentes de energías alternativas como energía solar o geotérmica, para acoplarlas al sistema de destilación en membranas obteniéndose así costes y gastos energéticos eficientes.
- c) La utilización de presiones más bajas que en pervaporación y, por supuesto, que en ósmosis inversa. Sarti et al. [7] estiman que una diferencia de 0.6°C es suficiente para superar una presión osmótica de 50 bar a temperatura ambiente.

- d) Dado que el proceso puede tener lugar a presión atmosférica y temperaturas bajas, la destilación en membranas puede usarse para resolver problemas de aguas residuales y para separar compuestos térmicamente sensibles.
- e) Reducción importante de la interacción química entre la membrana y la disolución.
- f) Empleo de regiones de vapor reducidas comparadas con la destilación convencional, ya que en destilación en membranas se emplea una membrana hidrófoba microporosa para soportar la interfase líquido-vapor, reduciéndose el volumen a los poros de la membrana. Por tanto, los equipos de destilación en membranas pueden ser mucho más pequeños.
- g) El ensuciamiento o colmatado de los poros en destilación en membranas es menor que en otras membranas, como las de ósmosis inversas o las de ultrafiltración, porque sus poros son relativamente grandes comparados con los “poros” o caminos de difusión en ósmosis inversa o ultrafiltración.
- h) Gran versatilidad y fácil integración con otros procesos en membranas.

La principal limitación en destilación en membranas es la necesidad de impedir que el líquido penetre en los poros de la membrana. Existe una presión de entrada de líquido (LEP) a partir de la cual el líquido “moja” los poros de la membrana. Esta presión de entrada de líquido depende de la membrana, del tipo de disolución y su concentración, y de la temperatura. Para disoluciones acuosas de solutos volátiles, el LEP decrece bruscamente con la concentración de soluto y, por lo tanto, la destilación en membranas sólo puede utilizarse en un rango de concentraciones pequeño.

Si comparamos los flujos que se obtienen en destilación en membranas con los que se obtienen en otros procesos en membranas como ósmosis inversa o pervaporación, se observa que los flujos de destilación en membranas son más bajos que los de ósmosis inversa. Sin embargo, comparándolos con los obtenidos en pervaporación, los flujos son tres órdenes de magnitud mayores, pero el factor de separación es cincuenta veces menor en las mismas condiciones.

Otra desventaja es el tiempo de vida de la membrana, ya que una vez que se “moja” los poros de la membrana es muy difícil restaurar la hidrofobicidad sin que la membrana altere sus características. Por ejemplo, puede aparecer un fenómeno de compactación de la membrana, lo que influye en los flujos y factores de separación [34].

En la actualidad muchos investigadores encaminan sus esfuerzos a encontrar nuevas aplicaciones en áreas donde las ventajas que ofrecen estos procesos de transporte en

membranas, especialmente su total retención de solutos no volátiles y sus bajas temperaturas, sean atractivas a nivel industrial.

1.3 Pervaporación

La pervaporación se puede usar para separar líquidos que son difíciles de separar por destilación convencional, tales como mezclas azeotrópicas [35] y mezclas cuyos componentes tienen sus puntos de ebullición próximos. La separación de mezclas azeotrópicas mediante membranas por pervaporación fue desarrollada por Aptel et al. [36] en la década de los 70. En los últimos años, la mayoría de las investigaciones se centran en separar mezclas acuosas de componentes orgánicos [37, 38], focalizándose en la deshidratación de mezclas acuosas de alcoholes empleando diferentes tipos de membranas (fibra hueca [39], membranas asimétricas de distintos polímeros [40, 41], membranas de “chitosan” [42], entre otras).

La definición más común de pervaporación es la de un proceso en membranas en el cual un líquido está en contacto directo con un lado de la membrana y el producto que permea es retirado como un vapor en el otro lado de la membrana aplicando una presión parcial reducida. A simple vista, se podría pensar que es el mismo proceso que en destilación en membranas pero en la pervaporación hay un transporte selectivo a través de una matriz polimérica densa, por fenómenos de solubilidad y difusión en ella, mientras que en destilación en membranas hay un transporte en fase vapor a través de los poros de la membrana.

En contraste con la destilación en membranas, la selectividad en pervaporación está determinada por la absorción selectiva dentro de la membrana y su difusión a través de ella. Por tanto, la selectividad va a depender fuertemente de la composición del líquido y del tipo de membrana usado.

Franken et al. [43] diseñaron un nuevo proceso de pervaporación aplicando una diferencia de temperaturas como fuerza motriz. Pero las membranas que utilizaron son membranas compuestas que consisten en la unión de dos tipos de membranas: una película densa selectiva y debajo una película microporosa e hidrófoba. Los procesos de transporte son suma de los de pervaporación y de los dos últimos pasos de la destilación en membranas en contacto directo. La única restricción es que el líquido donde se condensan los vapores permeados no debe penetrar en los poros de la membrana. Sin embargo, no

influye la composición del alimento ya que la zona hidrófoba de la membrana no está en contacto directo con el líquido sino con los vapores, lo que permite aplicar este proceso a la deshidratación de líquidos orgánicos con bajo contenido en agua.

Otra posibilidad es la que desarrollan Luo et al. [44], los cuales diseñan un proceso de separación de solutos volátiles acoplando en serie un módulo de pervaporación y otro de destilación en membranas.

1.4 Objetivos y estructura de la tesis

El principal objetivo de esta tesis es el estudio de los fenómenos de transporte en destilación en membranas de disoluciones acuosas de alcoholes. Para ello, se ha diseñado y construido un dispositivo experimental capaz de ser usado en todas las modalidades de destilación en membranas (capítulo 2). En concreto, en esta tesis se han realizado experimentos en las modalidades de destilación en membranas con “gap” de aire y en contacto directo, estudiándose en ellos las influencias en los flujos y factores de separación de los diferentes parámetros que rigen el proceso (temperatura media, diferencia de temperaturas, velocidad de paso de la disolución, membrana, tipo de alcohol y su concentración y espesor del “gap” en su caso), y cuyos resultados se exponen en el capítulo 5.

En estos experimentos de destilación en membranas se observó que la membrana se “mojaba” fácilmente cuando aumentaba la concentración de alcohol. Estas observaciones experimentales nos llevaron a estudiar en profundidad cómo influía la concentración y tipo de alcohol y la temperatura de la disolución en la presión de entrada de líquido. Para ello, se diseñó y construyó un dispositivo para medir el LEP a diferentes temperaturas. En el capítulo 3 se muestran las medidas del LEP en función de estos parámetros, así como varios modelos teóricos que intentan explicar los resultados experimentales obtenidos.

En el capítulo 4 se exponen los modelos teóricos que se usarán para explicar los mecanismos de transporte de la destilación en membranas teniendo en cuenta, conjuntamente, la polarización de temperaturas y la de concentraciones. En primer lugar, se considera la conservación del flujo de entalpía debido al acoplamiento del flujo de calor y de masa, y se calculan las temperaturas efectivas en las interfases a ambos lados de la membrana a partir de las temperaturas en el seno de las disoluciones.

Igualmente, se propone un modelo para el cálculo de la polarización de concentraciones, donde el coeficiente de transferencia de masa se determina usando la analogía de Chilton-Colburn a partir del coeficiente de transferencia de calor.

Las ecuaciones de flujo de masa se obtienen aplicando la teoría de difusión de un sistema multicomponente en película estancada (ecuaciones de Stefan-Maxwell) y se particularizan para el caso de la difusión de dos componentes en un tercero estancado.

Para aplicar los modelos teóricos desarrollados en el capítulo 4, ha sido necesario conocer ciertos parámetros característicos de la membrana como su porosidad, su espesor y su conductividad térmica. Estos parámetros han sido medidos para cada una de las membranas utilizadas. Para las medidas de conductividades térmicas se ha diseñado y construido un dispositivo para medir conductividades térmicas de películas delgadas (capítulo 2).

Por último, en el capítulo 6 se aplican las ecuaciones teóricas de polarizaciones de temperaturas y de concentraciones, obteniéndose los coeficientes de transferencia de calor y de masa, y las temperaturas en las interfases. Mediante un cálculo iterativo se determinan los flujos teóricos y se comparan con los flujos experimentales, discutiéndose los resultados obtenidos.

1.5 Bibliografía

- [1] M. Mulder; "Basic principles of membrane technology" capítulo VI; *Kluwer Academic Publishers* (1991) 262-270.
- [2] G.H. Koops; "Nomenclature and symbols in membrane science and technology"; *European Society of Membrane Science and Technology* (1995) 41-43.
- [3] M.E. Findley; "Vaporization through porous membranes"; *I&EC Process design and development*, **6** (1967) 226-237.
- [4] M.E. Findley, V.V. Tanna, Y.B. Rao y C.L. Yeh; "Mass and heat transfer relations in evaporation through porous membranes"; *AIChE Journal*, **15** (1969) 483-489.
- [5] D.W. Gore; "Gore -Tex® membrane distillation"; *Proc. 10th Annual WSLA Conference*. Julio (1982).
- [6] E. Drioli e Y. Wu; "Membrane distillation: an experimental study"; *Desalination*, **53** (1985) 339-346.
- [7] G.C. Sarti, C. Gostoli y S. Matulli; "Low energy cost desalination process using hydrophobic membranes"; *Desalination*, **56** (1985) 277-286.

- [8] M. Tasaka, T. Mizuta y O. Sekiguchi; "Mass transfer through polymer membranes due to a temperature gradient"; *J. of Membrane Sci.*, **54** (1990) 191-204.
- [9] E. Drioli, B.L. Jiao y V. Calabro; "The preliminary study on the concentration of orange juice by membrane distillation"; *Proc. Int. Soc. Citriculture*, (1992).
- [10] A. Izquierdo, M.C. García-Payo y C. Fernández-Pineda; "Membrane distillation of sugar aqueous solutions"; *E.S.M.S.T. X Summer School*, Valladolid. Septiembre (1993).
- [11] G.D. Mehta; "Comparison of membrane processes with distillation for alcohol/water separation"; *J. of Membrane Sci.*, **12** (1982) 1-26.
- [12] Z. Honda, H. Komada, K. Okamoto y M. Kai; "Nonisothermal mass transport of organic aqueous solution in hydrophobic porous membrane"; *Membranes & Membrane Processes*, Plenum Press (1986) 587-594.
- [13] M.H.V. Mulder y C.A. Smolders; "Continuous ethanol production controlled by membrane processes"; *Process Biochemistry*. Abril (1986) 35-39.
- [14] H. Udriot, S. Ampuero, I.W. Marison y U. von Stockar; "Extractive fermentation of ethanol using membrane distillation"; *Biotechnology Letters*, **11** (1989) 509-514.
- [15] M. Tomaszewska, M. Gryta y A.W. Morawski; "Study on the concentration of acids by membrane distillation"; *J. of Membrane Sci.*, **102** (1995) 113-122.
- [16] M. Tomaszewska; "An influence of salt in solutions on hydrochloric acid recovery by membrane distillation"; *Euromembrane'97*, Twente (1997) 320-322.
- [17] H. Udriot, A. Araque y U. von Stockar; "Azeotropic mixtures may be broken by membrane distillation"; *The Chemical Engineering Journal*, **54** (1994) 87-93.
- [18] C. Rivier y U. von Stockar; "Predicting selectivity and flux for the separation of azeotropes or other binary mixtures using membrane distillation"; *Euromembrane'97*, Twente (1997) 314-316.
- [19] D. Fullarton y E.U. Schlunder; "Diffusion distillation: a new separation process for azeotropic mixtures"; *Chemical Engineering Fundamentals*, **2** (1983) 53-67.
- [20] J.K. McDowell y J.F. Davis; "A characterization of diffusion distillation for azeotropic separation"; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27** (1988) 2139-2148.
- [21] G. Zakrzewska-Trznadel, A.G. Chmielewski y N.R. Miljević; "Separation of protium/deuterium and oxygen-16/oxygen-18 by membrane distillation"; *J. of Membrane Sci.*, **113** (1996) 337-342.
- [22] R.J. Durham y M.H. Nguyen; "Hydrophobic membrane evaluation and cleaning for osmotic distillation of tomato puree"; *J. of Membrane Sci.*, **87** (1994) 181-189.
- [23] D.G. Mita, S. Rossi, U. Bencivenga, N. Pagliuca, A. D'Acunto, F. Peluso y F.S. Gaeta; "Matter transport due to concentration gradients in unselective porous membranes: fundamental and experimental aspects"; *J. of Membrane Sci.*, **115** (1996) 191-206.
- [24] W. Kunz, A. Benhabiles y R. Ben-Aïm; "Osmotic evaporation through macroporous hydrophobic membranes: a survey of current research and applications"; *J. of Membrane Sci.*, **121** (1996) 25-36.
- [25] P. Godino, L. Peña y J.I. Mengual; "Membrane distillation: theory and experiments"; *J. of Membrane Sci.*, **121** (1996) 83-93.
- [26] L. Basini, G. D'Angelo, M. Gobbi, G.C. Sarti y C. Gostoli; "A desalination process through sweeping gas membrane distillation"; *Desalination*, **64** (1987) 245-257.

- [27] S. Bandini, G.C. Sarti y C. Gostoli; "Vacuum membrane distillation: pervaporation through porous hydrophobic membranes"; *Proc. 3^{er} Int. Conf. on Pervaporation Process in the Chemical Industry*. Septiembre (1988) 117-126.
- [28] S. Bandini, C. Gostoli y G.C. Sarti; "Separation efficiency in vacuum membrane distillation"; *J. of Membrane Sci.*, **73** (1992) 217-229.
- [29] G.C. Sarti, C. Gostoli y S. Bandini; "Extraction of organic components from aqueous streams by vacuum membrane distillation"; *J. of Membrane Sci.*, **80** (1993) 21-33.
- [30] F.A. Banat y J. Simandl; "Removal of benzene traces from contaminated water by vacuum membrane distillation"; *Chemical Engineering Science*, **51** (1996) 1257-1265.
- [31] K.W. Lawson y D.R. Lloyd; "Membrane distillation. I. Module design and performance evaluation using vacuum membrane distillation"; *J. of Membrane Sci.*, **120** (1996) 111-121.
- [32] K.W. Lawson y D.R. Lloyd; "Review. Membrane distillation"; *J. of Membrane Sci.*, **124** (1997) 1-25.
- [33] Y. Wu, Y. Kong, X. Lin, W. Liu y J. Xu; "Surface-modified hydrophobic membranes in membrane distillation"; *J. of Membrane Sci.*, **72** (1992) 189-196.
- [34] K.W. Lawson, M.S. Hall y D.R. Lloyd; "Compaction of microporous membranes used in membrane distillation. I. Effect on gas permeability"; *J. of Membrane Sci.*, **101** (1995) 99-108.
- [35] D.R. Seok, S.G. Kang y S.T. Hwang; "Use of pervaporation for separating azeotropic mixtures using two different hollow fiber membranes"; *J. of Membrane Sci.*, **33** (1987) 71-81.
- [36] P. Aptel, N. Challard, J. Cuny y J. Neel; "Application of the pervaporation process to separate azeotropic mixtures"; *J. of Membrane Sci.*, **1** (1976) 271-287.
- [37] H.O.E. Karlsson y G. Trägårdh; "Pervaporation of dilute organic-water mixtures. A literature review on modelling studies and applications to aroma compound recovery"; *J. of Membrane Sci.*, **76** (1993) 121-146.
- [38] X. Feng y R.Y.M. Huang; "Concentration polarization in pervaporation separation processes"; *J. of Membrane Sci.*, **92** (1994) 201-208.
- [39] S. Nii, Z.G. Mao y H. Takeuchi; "Pervaporation with sweeping gas in polymeric hollow fiber membrane module. Separation of alcohols from aqueous solution"; *J. of Membrane Sci.*, **93** (1994) 245-253.
- [40] X. Feng y R.Y.M. Huang; "Preparation and performance of asymmetric polyetherimide membranes for isopropanol dehydration by pervaporation"; *J. of Membrane Sci.*, **109** (1996) 165-172.
- [41] K. Jian, P.N. Pintauro y R. Ponangi; "Separation of dilute organic/water mixtures with asymmetric poly(vinylidene fluoride) membranes"; *J. of Membrane Sci.*, **117** (1996) 117-133.
- [42] M. Ghazali, M. Nawawi y R.Y.M. Huang; "Pervaporation dehydration of isopropanol with chitosan membranes"; *J. of Membrane Sci.*, **124** (1997) 53-62.
- [43] A.C.M. Franken, M.H.V. Mulder y C.A. Smolders; "Pervaporation process using a thermal gradient as driving force"; *J. of Membrane Sci.*, **53** (1990) 127-141.
- [44] G.S. Luo, M. Niang, D. Nwal Amang y P. Schaetzel; "Separation process of ethyl tert-butyl ether/ethanol by coupling pervaporation and distillation"; *Euromembrane'97*, Twente (1997) 353.

Capítulo 2

Dispositivos y métodos experimentales

2.1 Introducción

Las distintas medidas realizadas dentro del alcance del presente trabajo han requerido el empleo de diferentes dispositivos experimentales. Básicamente se han realizado dos tipos de experimentos: por un lado se han estudiado los flujos de volumen y la evolución de la concentración con el tiempo en los procesos de destilación en membranas, y por otro lado se ha medido la presión de entrada de líquido en la membrana. Además de estos dos grandes bloques de medidas, se han realizado las medidas auxiliares necesarias para caracterizar bien las membranas o bien las disoluciones utilizadas. Para la caracterización de las membranas se han empleado medidas tales como la conductividad térmica, el ángulo de contacto con la disolución, la observación de la superficie y de la sección transversal mediante microscopía electrónica de barrido, el espesor y la fracción de volumen vacío. En cuanto a las disoluciones, las medidas realizadas han sido la densidad y la viscosidad en función de la temperatura y de la concentración de alcohol.

En este capítulo se describen los dispositivos empleados, así como los materiales, membranas y disoluciones utilizados. También se describen cuáles han sido los métodos experimentales usados para medir las magnitudes físicas más relevantes.

2.2 Dispositivos para la destilación en membranas

La parte fundamental del dispositivo experimental utilizado es la célula de medida. Se han empleado dos tipos de células, dependiendo de la modalidad de destilación en membranas usada [1-4]. Dichos aparatos fueron contruidos en el taller mecánico de la Universidad Complutense, salvo el soporte de la célula y los distribuidores de metacrilato que se emplearon los de la célula de filtración tangencial Pellicon Cassette Standard, fabricada por Millipore, modificándola para adaptarla a nuestras necesidades.

Las partes principales del dispositivo experimental son:

- **Células**
 - *En contacto directo*
 - *Con “gap” de aire*
- **Elementos auxiliares**
 - *Depósitos de líquidos*
 - *Conexiones y tubos*
 - *Bombas*
- **Sistema de medida de presiones**
- **Sistema de control y medida de temperaturas**
- **Sistema de medida de niveles**

2.2.1 Células

2.2.1.1 Con “gap” de aire

La célula empleada en los experimentos de destilación en membranas con “gap” de aire fue diseñada por nosotros y contruida en el taller mecánico de esta Universidad. Como soporte de la célula se utilizó el soporte del sistema de filtración tangencial Pellicon Cassette Standard, cuya función es la de sujetar en bloque las diferentes partes de la célula. Este soporte consiste en dos bases de metal unidas entre sí por cuatro varillas roscadas y las correspondientes tuercas de acero inoxidable. Con una llave dinamométrica se aprietan las tuercas, aplicándosele de esta forma un par homogéneo y constante de 36.7 Nm.

La célula está formada por dos placas de condensación de los vapores permeados, las juntas de teflón, los soportes de la membrana, una o dos membranas y un marco. En la Fig. 2.2.1 se muestra una fotografía de las distintas partes de la mitad de la célula. Las placas de condensación (d) son de acero inoxidable de 7 mm de espesor y de dimensiones 167 x 197 mm. Estas placas llevan incorporados tres tubos, también de acero inoxidable, de diámetro interior 4 mm y de diámetro exterior 6 mm, dos de ellos (e) comunicados entre sí por un canal (f) para la recogida del permeado, y el otro para la entrada de aire. Además, se le ha hecho un taladro interno, de diámetro 5 mm, hasta el centro de la placa para introducir una sonda termométrica Pt-100, que permite conocer la temperatura en el lado del permeado. Para enfriar las placas de condensación se emplean las dos placas de metacrilato del sistema de filtración comercial (h). Estas piezas de metacrilato tienen dos tubos con varios orificios que permiten el paso de un flujo vertical de agua termostatzada, si se coloca una junta de teflón de espesor 2 mm entre la pieza de metacrilato y la placa de condensación.

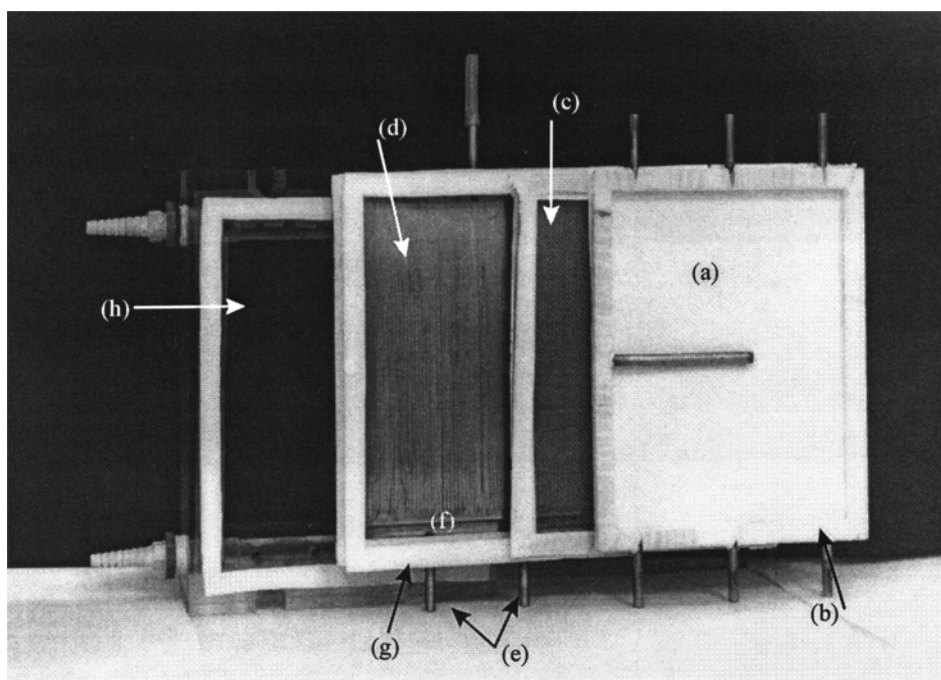


Fig. 2.2.1: Semicélula para la destilación en membranas con "gap" de aire: (a) membrana, (b) marco, (c) malla o soporte de la membrana, (d) placa de condensación, (e) y (f) tubos y canal para la recogida del permeado respectivamente, (g) juntas de teflón y (h) pieza de metacrilato.

El marco tiene las mismas dimensiones externas que las placas de condensación y unas dimensiones internas de 147 x 177 mm, de modo que el área efectiva de la membrana expuesta al flujo es de $(259.6 \pm 0.7) \text{ cm}^2$. Dicho marco lleva tres tubos equidistantes en su

parte inferior y otros tres en su parte superior, con el fin de conseguir una distribución homogénea de la disolución en toda la superficie de la membrana. Se han utilizado tres marcos de diferentes espesores, diámetros de tubos y materiales: dos de espesor 8 mm y tubos de diámetro interior 4 mm y exterior 6 mm, uno en PVC y otro en acero inoxidable, y un tercer marco en PVC de 12 mm de espesor y tubos de diámetro interior 7 mm y exterior 9 mm. Todos los marcos llevan un tubo cerrado, por su extremo interno, de acero inoxidable y diámetro interior 5 mm, situado en el centro del marco donde se introduce una sonda Pt-100, que permite medir en cada instante la temperatura del alimento. En cada experimento los marcos se teflonan para evitar dañar a la membrana y, también, mejorar la estanqueidad.

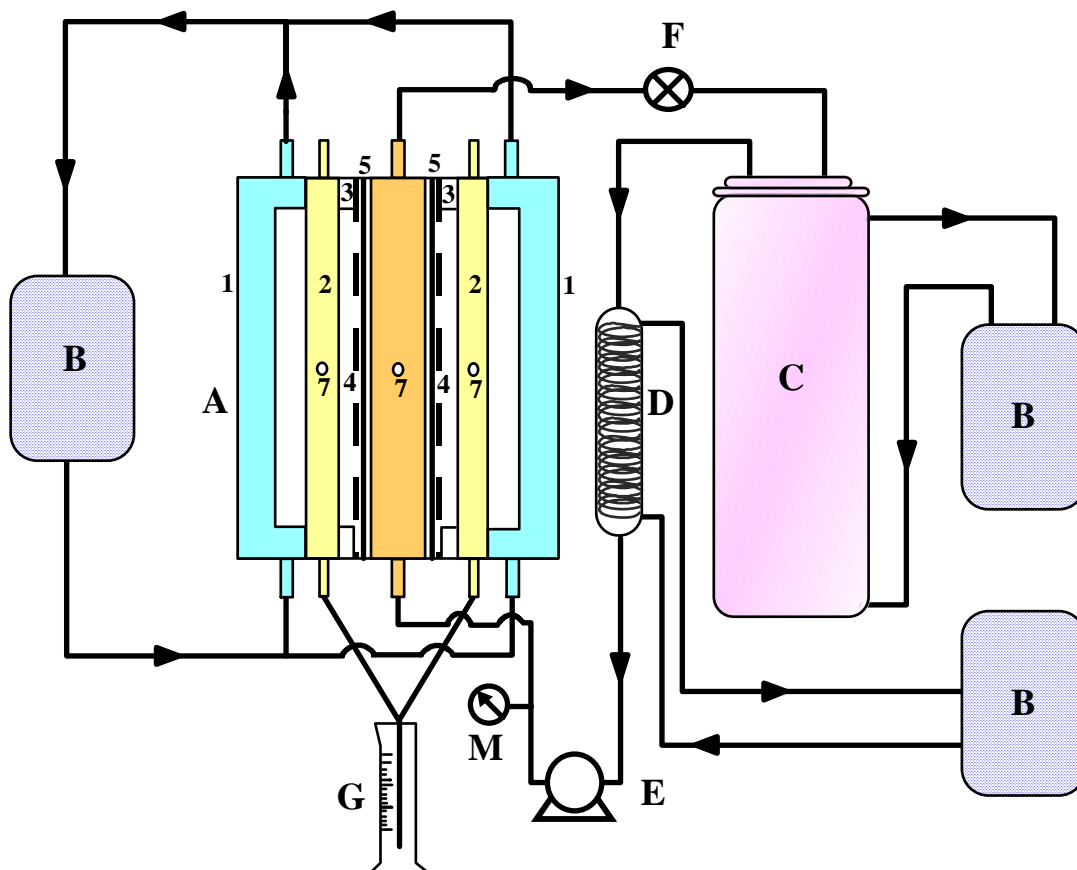


Fig. 2.2.2: Esquema del dispositivo experimental con "gap" de aire. A: célula (1: placas de metacrilato, 2: placas de condensación, 3: juntas de teflón, 4: soportes de la membrana, 5: membranas, 6: marco, 7: sondas Pt-100), B: termostatos, C: depósitos, D: cambiador de calor, E: bomba, F: caudalímetro, G: probeta, M: manómetro.

Esta célula se puede montar simétricamente con dos membranas en paralelo, colocando al otro lado del marco una segunda membrana y después un soporte, una o varias juntas de teflón y la placa de condensación, tal como muestra el esquema del

dispositivo experimental (Fig. 2.2.2). De esta forma la superficie efectiva se puede aumentar al doble. Para esta modalidad de destilación en membranas, los experimentos se realizaron con una o dos membranas en la célula dependiendo del tipo de membrana y de los flujos de volumen observados.

Debido a la baja resistencia mecánica de las membranas es preciso colocar un “soporte” entre la membrana y la junta de teflón. Estos soportes fueron contruidos por nosotros a partir de una malla de fibra de vidrio recubierta de PVC, de luz 1 mm^2 , y cuyos bordes, del mismo tamaño que el marco, están recubiertos de caucho de forma que sirvan de junta estanca. La cara del borde del soporte en contacto con la membrana también se recubre de teflón. La hermeticidad entre la placa de condensación y el marco se realiza mediante una junta de teflón de 1 mm de espesor y de las mismas dimensiones que el marco. Además, colocando superpuestas varias juntas se puede variar el espesor del “gap”.

La célula se coloca en una estructura metálica para facilitar el acceso a todos los tubos y conexiones, fijándola en posición vertical de forma que se recoja fácilmente el permeado que cae por gravedad.

2.2.1.2 En contacto directo

En la Fig. 2.2.3 se muestra un esquema del dispositivo utilizado en los experimentos de destilación a través de membranas en contacto directo. En él ciertas partes de la célula son algunas de las que se utilizan en el dispositivo con “gap” de aire. La célula está formada por los soportes de metal del sistema de filtración comercial, las piezas de metacrilato, colocadas al revés actuando como tapas de los marcos, dos marcos de acero inoxidable de 8 mm espesor y dos soportes, colocados a ambos lados de la membrana, de malla de acero inoxidable de 1 mm^2 de luz contruidos de igual forma que los del dispositivo con “gap” de aire. Los marcos se colocan después de los soportes, simétricamente, formando con las piezas de metacrilato dos cámaras iguales a ambos lados de la membrana, circulando por una el alimento y por otra el permeado.

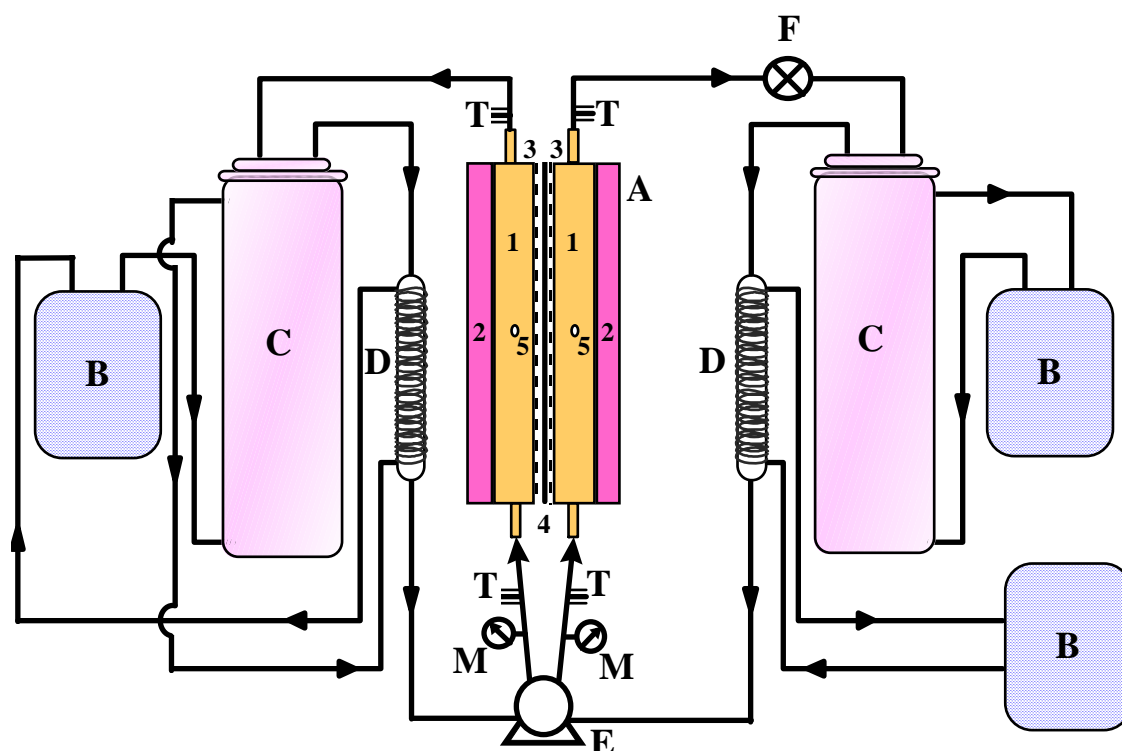


Fig. 2.2.3: Esquema del dispositivo experimental en contacto directo. A: célula (1: marcos, 2: placas de metacrilato, 3: soportes de la membrana, 4: membrana, 5: sondas Pt-100), B: termostatos, C: depósitos, D: cambiador de calor, E: bomba, F: caudalímetro, T: sondas Pt-100 y M: manómetros.

2.2.2 Elementos auxiliares

2.2.2.1 Depósitos de líquidos

Dependiendo del sistema de destilación en membranas, se utilizan uno o dos recipientes cilíndricos (véase Figs. 2.2.2 y 2.2.3) para termostatar el líquido contenido en su interior. Estos depósitos fueron fabricados por Afora y consisten en unos cilindros encamisados con boca plana esmerilada de 90 mm de diámetro exterior. El espesor de la camisa es de 8 mm y tiene dos olivas, una inferior para la entrada y otra superior para la salida del líquido que viene del termostato. Para cerrar los recipientes se colocan encima unas tapas con unión plana esmerilada y unas abrazaderas. Cada tapa lleva tres bocas equidistantes con rosca SVL-15 que permiten fijar tubos de 10 mm de diámetro exterior mediante uniones telescópicas.

Se utilizaron dos tipos de recipientes, unos de 250 mm de altura y con una capacidad de 1 litro aproximadamente, y otros de 500 mm de altura y 2 litros de capacidad.

2.2.2.2 Conexiones y tubos

En las uniones roscadas de la tapa de cada depósito se introducen dos tubos de vidrio de 10 mm de diámetro exterior y pared de 1.5 mm. Estos tubos se unen, a través de un tubo de silicona de 7 mm de diámetro interior y de una unión de vidrio con tres salidas, al marco de la célula, pasando antes por un intercambiador de calor y la bomba tal como muestran los esquemas de los dispositivos (Figs. 2.2.2 y 2.2.3). La salida de la célula se une al tubo del depósito, que va a una boca de la tapa de vidrio, de la misma forma.

Para el lado del permeado, en el dispositivo con “gap” de aire, se colocan unos tubos de silicona, de 1/8" de diámetro interior, a la salida de las placas de condensación agrupados en una unión en Y de vidrio, recogién dose así directamente el permeado en una probeta.

Los tubos en contacto con los cabezales de las bombas peristálticas son de norpreno MasterFlex® de diámetro interior 1/4" ó 1/2", según la bomba y las tuberías de silicona utilizadas. En los experimentos con velocidades de paso altas se utilizó la bomba peristáltica mayor, aumentándose la sección de las conexiones y tubos a 1/2" de diámetro interior. En este caso los tubos eran de Viton® con refuerzo textil, para evitar el efecto de succión.

2.2.2.3 Bombas

Se emplearon dos bombas peristálticas de la casa comercial Millipore, una pequeña del modelo XX80EL0 04 para el cabezal y XX80002 30 para el motor, y otra mayor del modelo XX80EL0 01 para el cabezal y XX80EL2 30 para el motor. Ambas bombas son de velocidad variable, obteniéndose así un amplio rango de flujos de paso. Para el vaciado y limpieza de los depósitos se usó una bomba de desagüe de lavadora doméstica.

En los dos dispositivos de destilación en membranas se utilizó una sola bomba. Para el caso de “gap” de aire sólo circuló el alimento por el marco, en dirección vertical ascendente para evitar burbujas y zonas muertas. En contacto directo, el alimento y el permeado circularon con flujo paralelo, también en dirección vertical ascendente, de tal forma que sólo se necesitó una bomba peristáltica grande en la que se colocaron dos tubos de norpreno de 1/4". De esta forma se consiguió que las velocidades de paso tangenciales a la membrana y las presiones de los fluidos en contacto con ella fuesen lo más parecidas posibles.

2.2.3 Sistema de medida de presiones

Se situó un manómetro a la entrada del alimento en la célula y, para el caso de contacto directo, también se colocó otro a la entrada del permeado en la célula. Los manómetros utilizados fueron manómetros de aguja: dos de la casa Millipore de rango 0 - 7 kg/cm² y de precisión 0.1 kg/cm², y uno de la casa Wika, con un rango de presiones de 0 - 1 kg/cm² y de precisión 0.1 kg/cm². Todos ellos medían presiones relativas a la presión atmosférica. Las conexiones al circuito se realizaron a través de los correspondientes racores.

2.2.4 Sistema de control y medida de temperaturas

2.2.4.1 Termostatos de circulación

Para termostatar la disolución a lo largo de todo el circuito se utilizaron tres modelos distintos de termostatos, un TAMSON TK20, que no necesita refrigeración, para el lado frío de los dispositivos (depósito, cambiadores de calor o placa de condensación, según la modalidad de destilación en membranas), otro TAMSON TC3 para el depósito del lado caliente, y un tercero HETO DT₁, suministrado por la casa Rego S.A., con control P.I.D. e indicador de temperatura digital en décimas de grado, para el cambiador de calor del lado caliente. Estos dos últimos termostatos necesitan refrigeración externa cuando se trabaja a temperaturas inferiores o próximas al ambiente. Los termostatos TAMSON tienen control de temperatura ON/OFF y fueron suministrados por Gomensoro S.A..

En algunos experimentos se requirió la ayuda de un refrigerador de agua modelo EW-03, con una potencia de 3.4 KW fabricado por FRIMOBAS S.L., para enfriar las placas de condensación. El volumen de agua que contiene el refrigerador es de 200 litros con una temperatura constante de 7°C, y se hace circular externamente con una bomba centrífuga de la marca Krirsol modelo KJ 30/80 M. Esta agua va a un cambiador de calor, conectado en serie a la salida de las placas de condensación, situado entre éstas y el termostato TAMSON TK20.

2.2.4.2 Cambiadores de calor

Se colocaron sendos cambiadores de calor entre los depósitos y la bomba para disminuir las caídas de temperatura entre los depósitos y la célula. Estos cambiadores son refrigerantes Dimroth de vidrio, con una superficie de intercambio de 380 cm², suministrados por Afora.

2.2.4.3 Sondas termométricas Pt-100

Se han empleado tres sondas Pt-100, estratificadas en teflón de dimensiones 2 x 11 mm, suministradas por la Sociedad Española de Metales Preciosos. Los dos hilos de platino se han soldado cada uno de ellos a dos conductores de plata, de manera que se pueda emplear el método de los cuatro hilos, protegiéndose las soldaduras mediante vainas termorretráctiles. Las sondas se introducían en los tubos de los marcos y de las placas de condensación diseñados para ello.

La temperatura de los termostatos y la de los líquidos contenidos en los depósitos de vidrio se midió unas veces con un termómetro digital GRIFFIN y otras con un DIGITERM, ambos tienen un error de lectura de 0.1 °C.

2.2.5 Sistema de medida de niveles

La evolución en el tiempo del volumen de líquido en los depósitos del dispositivo se determinó midiendo las alturas del líquido en los depósitos en función del tiempo. Estas alturas se midieron con un catetómetro, modelo 200M de SH, cuyo error de lectura de escala es de ± 0.005 cm. En la modalidad con “gap” de aire, el volumen de permeado se midió, a intervalos dados de tiempo, directamente en la probeta en la que se recogía el permeado. La probeta tenía un volumen de 250 ml y un error de lectura de 2 ml.

2.3 Membranas

Las membranas utilizadas son particiones porosas e hidrófobas empleadas habitualmente en procesos de microfiltración. Todas ellas son planas y están fabricadas en PTFE (politetrafluoretileno) con o sin soporte de PP (polipropileno) suministradas por la firma Gore, en PVDF (di-fluoruro de polivinilideno) de la firma Millipore, y en PP (polipropileno) suministradas por la firma Akzo. Las dos primeras fueron adquiridas en el formato de rollos de 30 x 100 cm mientras que las de PP eran de tamaño folio, cortándose luego según el tamaño de los dispositivos. Las características más importantes facilitadas por los fabricantes se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 2.3.1: Características de las membranas facilitadas por el fabricante.

MEMBRANAS referencia, material, casa y clave	Tamaño de poro (μm)	Espesor (μm)	Porosidad (%)
GVHP00010/PVDF/Millipore/PVDF22	0.22	125	70-75
HVHP00010/PVDF/Millipore/PVDF45	0.45	125	70-75
X16942/PTFE/Gore/PTFE20	0.20	81.28	85-90
X16943/PTFE/Gore/PTFE45	0.45	93.98	85-90
X16944/PTFE con soporte PP/Gore/PTFS20	0.20	170.18	85-90
X16945/PTFE con soporte PP/Gore/PTFS45	0.45	-	85-90
2E-PP/PP/Akzo/PP20	0.20	130-170	-

2.4 Disoluciones

Se ha utilizado agua destilada y desgasificada para preparar disoluciones de alcoholes a diferentes concentraciones. Los alcoholes para análisis fueron: alcohol metílico (ref. 12430), alcohol etílico (ref. 20 821.296) alcohol isopropílico (ref. 16220) y alcohol tert-butílico (ref. 33510), de la casa Probus S.A..

2.5 Métodos experimentales

En el conjunto de experimentos de destilación en membranas realizados se han empleado una serie de métodos experimentales mediante los cuales se han medido: temperaturas, flujos, presiones, concentraciones y parámetros complementarios.

2.5.1 Medidas de la temperatura

El control de temperaturas se logró mediante termostatos de circulación (de calefacción y de refrigeración) conectados por tubos, aislados térmicamente, a los depósitos de líquidos y a las placas de condensación si el sistema era con “gap” de aire; además, se conectó un tercer termostato al cambiador de calor situado entre el depósito y la bomba del lado caliente. En el sistema en contacto directo también se colocó un serpentín de refrigeración entre el depósito del lado frío y la bomba, pero éste se conectó en serie al mismo termostato que dicho depósito.

Las temperaturas en los marcos y en las placas de condensación se midieron con las sondas Pt-100 conectadas a un multímetro Hewlett-Packard, modelo 34401A de 6 dígitos, con el que se midió la resistencia de cada sonda, en ohmios, y a partir de ella mediante un calibrado previo se obtuvo la temperatura.

En el sistema en contacto directo se colocaron unas conexiones en T antes y después de cada cámara de la célula (véase Fig. 2.2.3), para medir la diferencia de temperaturas entre la entrada y la salida del líquido en la célula. Se observó que ésta dependía de las condiciones del experimento (t_m , ΔT y velocidad de paso) y que oscilaba entre 0.5°C y 2°C. Estas medidas se realizaron con una sonda Pt-100, conectada a un multímetro Keithley, modelo 2000 de 6½ dígitos, con el que se medía la resistencia en ohmios.

Todas las sondas fueron calibradas por comparación con un termómetro patrón de resistencia de platino LEEDS & NORTHRUP, a su vez calibrado y referido a la ITS-90. El calibrado se realizó en el departamento de Química-Física de la Facultad de Química de esta Universidad. Se utilizó un baño termostático TECHNE TU-16D con refrigeración RB_12A, en cuya cubeta se metió un cilindro de cobre macizo provisto de unos orificios, donde se introdujeron las sondas, llenos de aceite de silicona para conseguir un mejor contacto térmico. El calibrado se hizo desde 5°C a 60°C en intervalos de 5°C, siendo los coeficientes de correlación del ajuste, en todos los casos, superiores a 0.9999 con al menos 14 puntos. En las Figs. 2.5.1 y 2.5.2 se muestran unos ejemplos de los calibrados para dos sondas Pt-100. Las medidas directas fueron las de las resistencias, tanto de la resistencia patrón como de las sondas de Pt-100, y mediante el calibrado de la sonda patrón se determinó el valor de la temperatura de la sonda Pt-100.

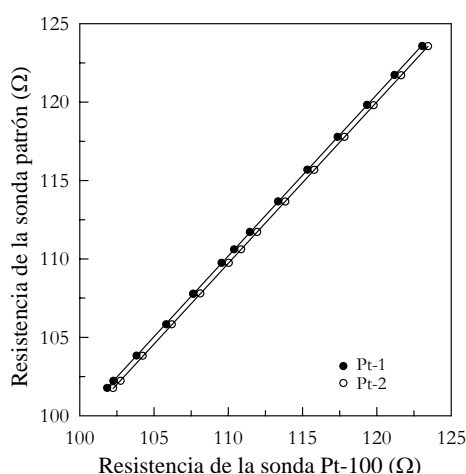


Fig. 2.5.1: Resistencia de la sonda patrón en función de la resistencia de la sonda Pt-100.

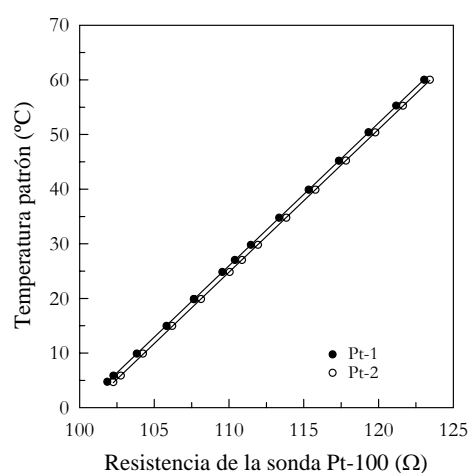


Fig. 2.5.2: Temperatura de la sonda patrón en función de la resistencia de la sonda Pt-100.

Las temperaturas se anotaron cada vez que se realizaba una toma de datos de los demás parámetros, obteniéndose con el multímetro un registro de los valores máximo, mínimo y promedio en el intervalo temporal de toma de datos de cada experimento. También, se realizaron registros de la temperatura en las placas de condensación y en el marco a lo largo de todo el experimento. Se observó que la termostatación de nuestro sistema era bastante buena en el tiempo de duración del experimento, como puede verse en el ejemplo de la Fig. 2.5.3. Las oscilaciones de temperatura en el interior de la célula, dependiendo de las condiciones del experimento, fueron en el peor de los casos inferiores a $0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

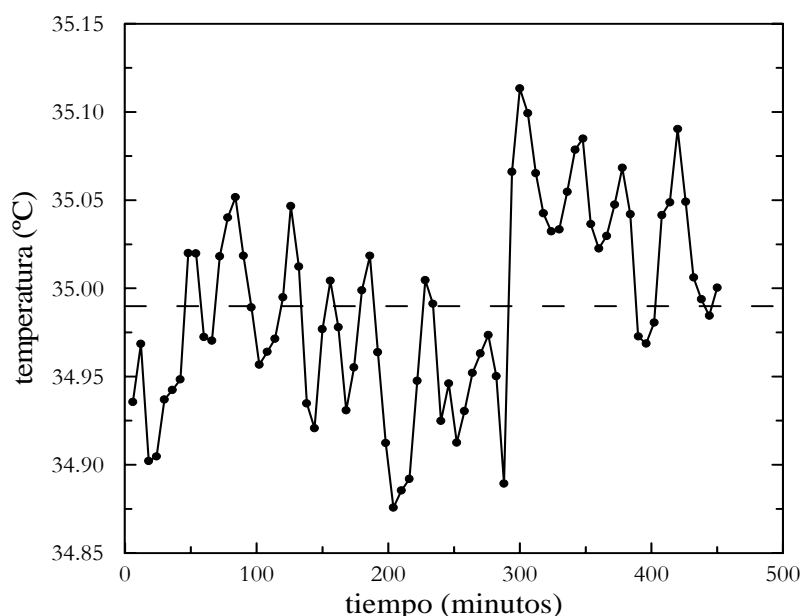


Fig. 2.5.3: Fluctuaciones de temperatura en una de las placas de condensación a lo largo de un experimento: membrana PTFE20, $t_{cal}=45^{\circ}\text{C}$, $t_{fría}=35^{\circ}\text{C}$, agua destilada, flujo de paso= 3.0 l/min . El valor promedio de la temperatura, $t_m=34.99 (\pm 0.06)^{\circ}\text{C}$, se ha representado con línea discontinua.

2.5.2 Medidas del flujo

Los flujos de paso de los líquidos por los marcos de la célula fueron calculados midiendo los tiempos que tardaban en llenarse diferentes volúmenes de una probeta graduada, cuyo volumen era de $(1000.0 \pm 7.5)\text{ ml}$. Cada medida se realizó cuatro veces, repitiéndose más veces si los resultados eran muy discrepantes. Los valores obtenidos para el flujo de paso variaron, dependiendo de la bomba usada y de la sección de los tubos,

desde 0.2 hasta 1.1 l/min para la bomba XX80EL0 04 y desde 1.0 hasta 3.5 l/min para la bomba XX80EL0 01, con gomas de 7 mm de diámetro interior, y desde 0.6 hasta 7.7 l/min con gomas de $\frac{1}{2}$ " de diámetro interior, para esta última bomba.

El procedimiento que se ha descrito se mejoró, en comodidad de uso, empleando un medidor de flujo, RS 256-225 en PVDF, conectado a un indicador multifunción, modelo 260-123, suministrados por Amidata S.A.. El indicador convierte la señal analógica en digital con una cifra decimal, dándonos el flujo directamente en l/min. Se utilizó un único medidor de flujo colocado, justo después de la célula, en el lado del alimento. Se compararon los flujos obtenidos con el medidor y los obtenidos con el anterior método con el fin de tener una referencia común.

Los flujos no-isotermos a través de la membrana se han medido a partir de las determinaciones de volúmenes en función del tiempo. El flujo de volumen a través de la membrana se midió a partir de la variación de la altura de la disolución en los depósitos de líquido, descritos anteriormente, en función del tiempo, excepto en el lado del permeado en la modalidad de "gap" de aire que se midió el volumen directamente en la probeta. El área promedio de los depósitos se determinó midiendo las alturas alcanzadas en los recipientes de cantidades conocidas de agua destilada. El calibrado se hizo con los tubos de vidrio, taponados, metidos dentro de los depósitos ya que en los experimentos ese volumen es un volumen muerto. Se obtuvieron al menos 10 pares de datos que se ajustaron a una función lineal. Los coeficientes de correlación han sido superiores a 0.9999.

2.5.3 Medidas de la presión

Tal como se ha descrito en la sección anterior se colocaron manómetros de aguja en el tubo de silicona, mediante una unión en T, a la entrada de la célula después de la bomba. Se registraron los valores de la presión cada vez que se tomaba datos de los demás parámetros. Estos manómetros de aguja fueron calibrados por comparación con un manómetro digital Wika, modelo 892.13.500 suministrado por Gavasa, cuya graduación es de 0 a 6 bar, relativa a la presión atmosférica, y su error de fondo de escala es de 0.5%.

2.5.4 Medidas de la concentración

Para medir la concentración en función del tiempo se utilizó un densímetro modelo DMA 58 de la firma comercial A. Paar con cinco cifras decimales. Para mantener su

temperatura constante, el densímetro se refrigeró con agua del grifo. El densímetro tiene una sonda Pt-100 en la célula de medida y un sistema de termostatación que mantiene la temperatura del capilar en forma de U en 20.00°C durante todo el experimento. Cada semana se realizaba un calibrado con agua destilada y desgasificada y benceno (para análisis, ref. 1.01792, con tamices moleculares de 0.4 nm, ref. 5708, de Merck), como líquidos patrones. Las densidades de ambos líquidos se han tomado de la bibliografía [5, 6] y son:

$$\rho \text{ (agua destilada a } 20.0^{\circ}\text{C)} = 0.99823 \text{ g/cm}^3$$

y

$$\rho \text{ (benceno a } 20.0^{\circ}\text{C)} = 0.87913 \text{ g/cm}^3.$$

Después de cada medida se limpiaba el interior del capilar de medida pasándole varias veces acetona (para análisis, ref. 20 066.296 de la firma Normapur) y, a continuación, se secaba el capilar con aire impulsado por una bomba de membrana incorporada en el densímetro.

2.5.5 Medidas complementarias

Una de las medidas complementarias más importante ha sido la determinación del espesor efectivo del “gap” de aire. El resto de las medidas complementarias realizadas fueron principalmente medidas geométricas de áreas y volúmenes de los diversos dispositivos experimentales y para ello se empleó un calibre.

2.5.5.1 Medidas del espesor del “gap” de aire

Las membranas poseen una débil resistencia mecánica de manera que, cuando está en funcionamiento el experimento, se abomban incluso con las mallas de PVC que se colocaron para soportarlas. Este abombamiento depende de la velocidad de paso y de la presión del fluido en la célula, y del número de juntas de teflón (de 1 mm de espesor) que forma el “gap” de aire.

Llamamos espesor efectivo al espesor promedio del “gap” en las condiciones de trabajo. En la Fig. 2.5.4 se representa un esquema del abombamiento de la membrana. Si se denomina $\langle e_g \rangle$ al espesor efectivo del “gap”, podemos ponerlo en función de los parámetros medibles:

$$\langle e_g \rangle = L - (\langle h_a \rangle + h_m + e_m + \langle e_s \rangle) \quad (2.5.1)$$

donde L es la anchura entre las placas de condensación, $\langle h_a \rangle$ es el espesor promedio del abombamiento de la membrana, h_m es el espesor del marco, e_m es el espesor de la membrana y $\langle e_s \rangle$ es el espesor promedio del soporte de la membrana.

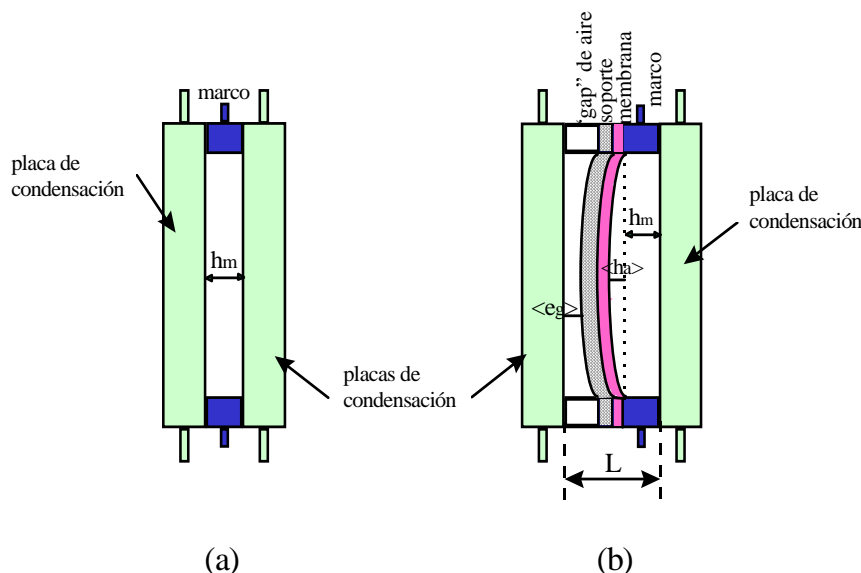


Fig. 2.5.4: Esquema del abombamiento de la membrana.

El procedimiento de medida fue el siguiente: primero se midió el volumen, de agua destilada, del marco teflonado montado como se ve en la Fig. 2.5.4 (a). La parte de arriba de los tubos se deja libre para poder enrasar y eliminar burbujas. El volumen se midió por pesada, con una balanza Sartorius Basic, cuyo error de lectura es de ± 0.01 g, anotando en cada medida la temperatura del agua destilada. Este volumen era la suma del volumen del marco ($h_m \cdot A$, donde A es el área interior del marco teflonado medido con un calibre) más el volumen de los tubos de silicona menos el volumen del tubo del termómetro, situado dentro del marco. La primera medida se realizó llenando el marco directamente en el circuito con la bomba peristáltica, repitiéndose la medida tres veces más llenando el marco directamente con ayuda de un embudo y obteniéndose el valor medio.

A continuación se montó la célula con una membrana nueva, el soporte de fibra de vidrio recubierta de PVC y las juntas de teflón, de 1 mm de espesor tal como se ve en la Fig. 2.5.4 (b). El dispositivo funcionó durante un semana con agua destilada a un flujo de paso a través de la célula de 2.0 l/min, a $t_m = 30^\circ\text{C}$ y $\Delta t = 10^\circ\text{C}$, lo que hizo que la membrana alcanzase un estado estacionario de abombamiento. Después se midió el volumen del marco con la membrana abombada y restando a éste el volumen anterior (marco teflonado) se obtuvo el volumen del abombamiento ($\langle h_a \rangle \cdot A$). Se supone que el

área interior del marco teflonado es la misma en los dos casos. La longitud L (distancia entre las dos placas de condensación) se calculó promediando la distancia entre cuchillas, medida con un catetómetro, colocadas en cuatro sitios diferentes de la célula. Los espesores de las membranas se midieron con un palpador, tal como se explica en el apartado 2.6.5.

El espesor promedio del soporte de la membrana se determinó con la ayuda de un picnómetro de 25 ml de capacidad, usando la ecuación

$$\langle e_s \rangle = \frac{M_1 + M_2 - M_3}{\rho \cdot A_s} \quad (2.5.2)$$

donde M_1 es la masa del soporte seco, M_2 es la masa del picnómetro + agua, M_3 es la masa del picnómetro + agua + soporte, ρ es la densidad del agua destilada a la temperatura a la que se realizó la medida y A_s es el área del soporte medida con un calibre.

La medida del espesor del soporte se realizó tres veces para tres trozos de soporte diferentes y el valor medio de estas medidas fue de $(76 \pm 6) \mu\text{m}$.

En la Tabla 2.5.1 se muestran los valores obtenidos para las diferentes membranas y número de juntas de teflón. El error total medio de $\langle e_g \rangle$ fue de $\pm 0.24 \text{ mm}$.

Tabla 2.5.1: Valores del espesor medio del “gap” de aire en función del número de juntas de teflón.

Membrana	Nº de juntas de 1 mm	$\langle e_g \rangle$ (mm)
PVDF22	1	0.56
PVDF45	1	0.54
PTFE20	1	0.43
PTFE45	1	0.31
PTFS20	1	0.55
	2	0.85
	3	1.17
	4	1.45
	5	1.62

2.6 Técnicas de caracterización de las membranas

Además de los dispositivos señalados para los experimentos de destilación en membranas, se utilizaron otros dispositivos para medir ciertas características de las membranas. Estas características son necesarias para poder aplicar los modelos teóricos y comparar sus predicciones con los datos experimentales.

2.6.1 Presión de entrada de líquido

El dispositivo experimental utilizado para medir la presión de entrada de líquido se muestra en la Fig. 2.6.1. Consiste en una célula de medida conectada en su parte superior a una bala de aire comprimido mediante un manorreductor. Entre la bala de aire comprimido y la célula de medida se coloca un manómetro WIKA modelo 892.13.500 suministrado por Gavasa. Este manómetro es un transmisor de presión con sensor piezorresistivo conectado a un indicador con señal de salida digital. Su graduación es de 0 a 6 bar, relativo a la presión atmosférica, y su error de fondo de escala es de 0.5%.

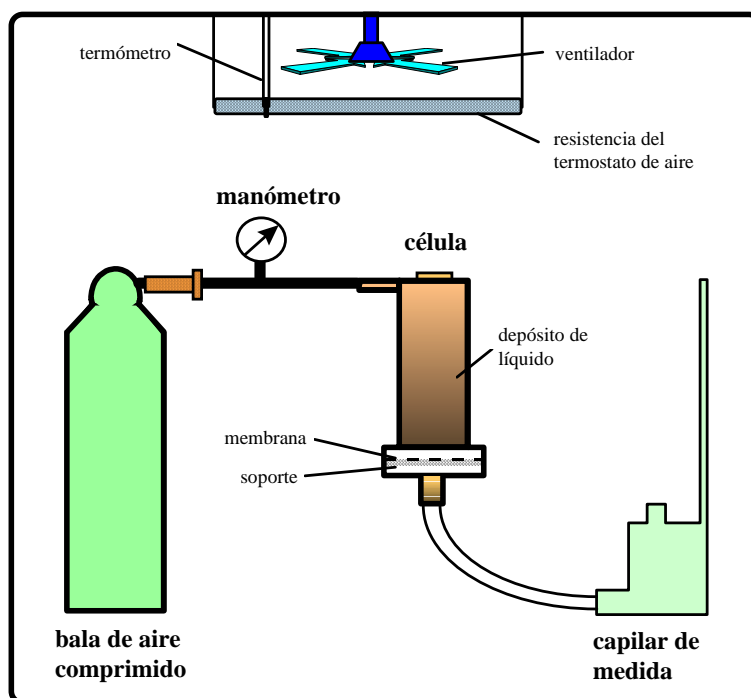


Fig. 2.6.1: Esquema (no a escala) del dispositivo experimental para medir presiones de entrada de líquido.

La célula de medida es un portafiltros de acero inoxidable con depósito incorporado de 200 ml de capacidad y diámetro de 47 mm, suministrado por Sartorius S.A.. A la salida de la célula se colocó un pequeño depósito provisto de un tubo capilar de diámetro interior 1mm para poder observar la aparición de flujo continuo con ayuda de un catetómetro, según protocolo descrito en [3].

Para poder medir a diferentes temperaturas se introdujo el dispositivo experimental en un termostato de aire que consiste en un recinto, en forma de paralelepípedo rectangular, de madera prensada y forrado en su interior de aluminio arrugado para conseguir una mejor distribución de temperaturas. La pared frontal del paralelepípedo tiene una ventana con doble cristal para poder observar el capilar desde el exterior. Mediante un sistema de control de temperaturas, que consiste básicamente en un termómetro de contacto y un circuito electrónico, se consiguió mantener la temperatura estable en la zona ocupada por el dispositivo de medida en $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$, durante el periodo de toma de datos.

2.6.2 Conductividad térmica de las membranas

La conductividad térmica de malos conductores se ha medido tradicionalmente con el método del disco de Lees [7-9]. El flujo de calor será muy pequeño a no ser que el área sea grande y que la distancia recorrida por el calor sea pequeña, de aquí el empleo de un disco. Además, la utilización de un disco permite que las pérdidas de calor por los bordes sean muy pequeñas y, por tanto, el gradiente de temperaturas a través del disco sea prácticamente lineal.

Sin embargo, el empleo de un disco hace que sea difícil medir la diferencia de temperatura entre ambas caras de la muestra. Para intentar disminuir este error, los termopares se embeben en el disco. El dispositivo utilizado se muestra en la Fig. 2.6.2 y consiste en un disco de Lees modificado de cobre niquelado, para conseguir una emisividad uniforme, con un espesor medio de la capa de níquel de $25\text{ }\mu\text{m}$, de 12 cm de diámetro y 1.8 cm de espesor total. El disco de abajo tiene unos enganches para que el dispositivo quede suspendido en el aire. Una vez situado el disco inferior se colocó la muestra y después el disco de arriba, que está formado por un disco de cobre niquelado donde está embebida una resistencia plana que se tapó con otro disco, de tal forma que exteriormente sólo estaban en contacto con el ambiente los discos de cobre niquelado. Estos dos últimos discos se unieron mediante cuatro tornillos, dejándose unos orificios para sacar los cables de la resistencia de calentamiento que se conectaron a una fuente de

corriente continua de 0 a 30 V y de 0 a 3 A, modelo ATAIO 303A de la casa comercial Yokogawa.

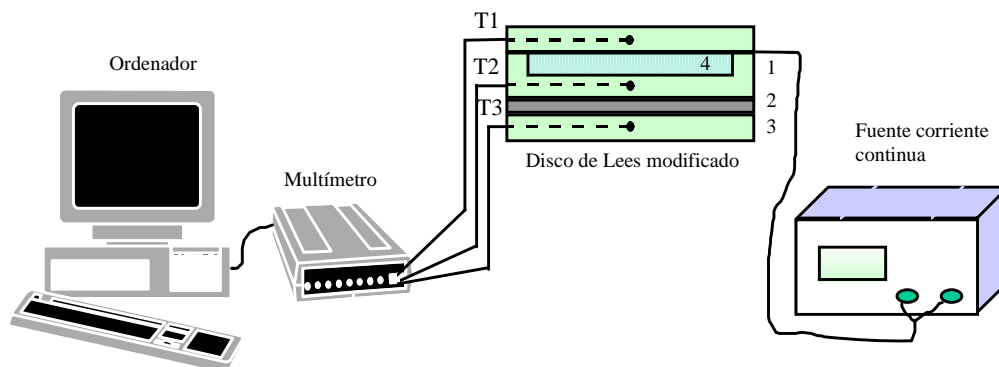


Fig. 2.6.2: Esquema del dispositivo para medir la conductividad térmica de las membranas. En los discos de cobre niquelado (1 y 3) están embutidos los termopares (T1, T2 y T3) que están conectados, a su vez, al multímetro. (2) es la muestra y (4) es la resistencia de calentamiento.

Se colocaron termopares en el centro de cada disco, tal como se muestra en la Fig. 2.6.2, y se conectaron a través de una unión fría a un multímetro Keithley, modelo 2000 con scanner de 10 canales modelo 200-SCAN, de $6\frac{1}{2}$ dígitos, conectado a su vez a un ordenador para la adquisición de datos con el programa TestPoint[®]. Los termopares eran del tipo T y las temperaturas medidas por los termopares se han obtenido por interpolación en las tablas (voltaje termoeléctrico-temperatura) [10].

En el método de Lees modificado se supone que las temperaturas medidas por los termopares son iguales a las temperaturas de las caras del disco. Se ha hecho una estimación del error que se comete con esta aproximación y es del orden de 0.5% en los casos más desfavorables.

En algunos artículos se aconseja usar un líquido de elevada conductividad para disminuir el error de la aproximación realizada (por ejemplo glicerina), pero en nuestro caso no se puede emplear, pues entraría en los poros de la membrana falseando las medidas de la conductividad térmica de la membrana. Una dificultad práctica encontrada es que la muestra se alabeaba debido al calentamiento diferencial de sus caras. Para evitar este efecto, el dispositivo se colgó por el disco de abajo y la muestra quedó sujeta por el peso de la placa de arriba, minimizándose así las capas de aire entre las membranas y las placas.

2.6.3 Microscopía electrónica de barrido

Se han realizado fotografías, usando microscopía electrónica de barrido, de la superficie y de la sección transversal de las membranas utilizadas en este trabajo. El microscopio usado es el modelo JSM-6400 de 20 kV, del Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense.

Para examinar la sección transversal, se fracturaron las membranas introduciéndolas en nitrógeno líquido y doblándolas, una vez rígidas, con ayuda de unas pinzas hasta que se rompían. Este proceso se realizó en las direcciones paralela y perpendicular al rollo de la membrana sin observarse, microscópicamente, ninguna diferencia entre ellas. En el caso de las membranas de PTFE, se consiguió que fracturasen realizándolas un pequeño corte en un extremo, salvo para la membrana PTFS20 que no fue posible fracturarla. Los trozos de membrana fracturados, se colocaron perpendiculares al portamuestra con ayuda de un adhesivo de dos caras.

Las membranas observadas con microscopía electrónica de barrido fueron unas usadas en los experimentos de destilación en membranas con disoluciones acuosas de alcoholes y otras sin usar. A ninguna de ellas se les realizó tratamiento previo de limpieza. Todas las muestras fueron metalizadas en un evaporador de oro. El tiempo de exposición fue de 4 minutos previo vacío y la intensidad empleada de 20 mA.

En las Figs. 2.6.3 y 2.6.4 se muestran algunas fotografías, obtenidas por microscopía electrónica de barrido, de las superficies y de las secciones transversales para las membranas de PVDF y de PTFE. Las fotografías con más aumento corresponden a las secciones transversales, observándose una estructura idéntica en las fotografías de las superficies. Tampoco se ha notado una diferencia apreciable entre las caras de las membranas, tanto para las membranas usadas como para las no usadas, salvo para el caso de la membrana PTFS20 (ver Fig. 2.6.5) en la que se observa una gran diferencia entre la parte de PTFE y la de PP. La estructura fibrosa de la parte de PP es mucho más gruesa que la de la parte de PTFE, obteniéndose una imagen compacta con muy pocos aumentos.

Asimismo, no se ha apreciado ninguna diferencia entre las membranas usadas con disoluciones acuosas de alcohol isopropílico y las no usadas, ni se ha observado ninguna deformación en la superficie de la membrana en contacto con el soporte de ésta, que a priori podría suponerse.

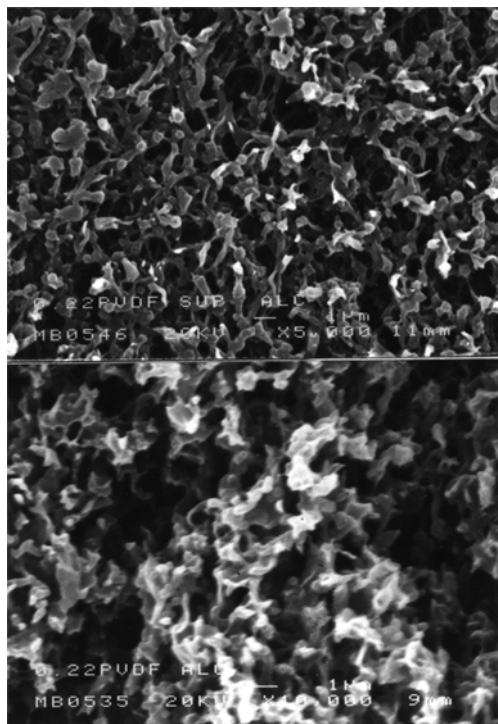


Fig. 2.6.3: Membrana PVDF22. La fotografía superior corresponde a la superficie (5000 aumentos) y la inferior a la fractura (10000 aumentos) de una membrana usada con disolución acuosa de alcohol isopropílico.

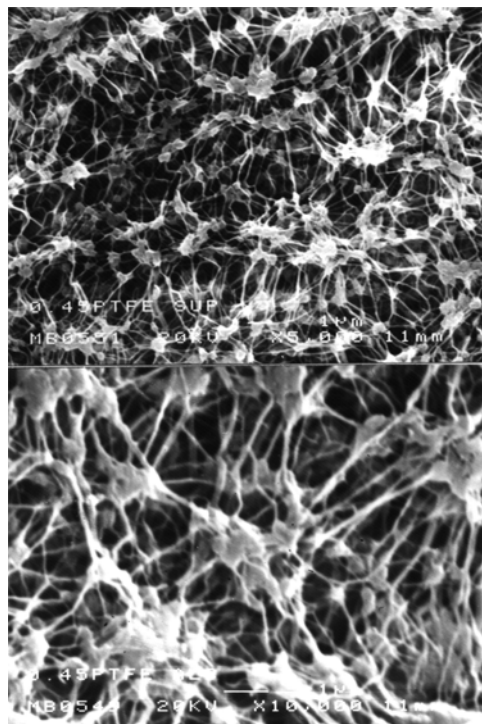


Fig. 2.6.4: Membrana PTFE45. La fotografía superior corresponde a la superficie de una membrana sin usar (5000 aumentos) y la inferior a la fractura de una membrana usada con disolución acuosa de alcohol isopropílico (10000 aumentos).

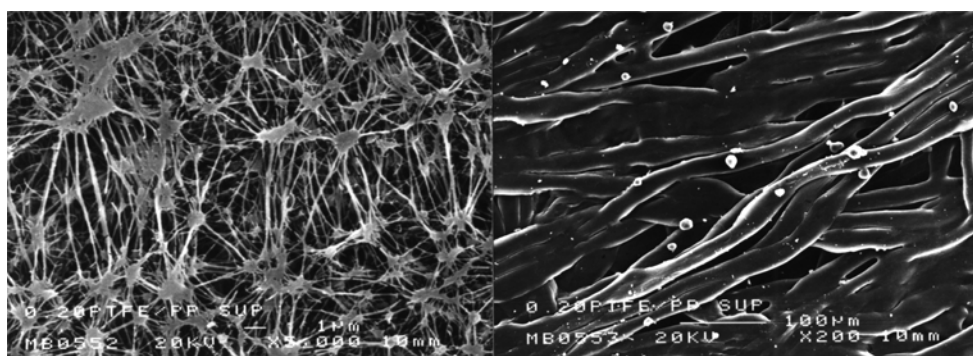


Fig. 2.6.5: Comparación de las diferentes caras de la membrana PTFE20 sin usar. La fotografía de la izquierda corresponde a la parte de PTFE (5000 aumentos) y la de la derecha a la parte de PP (200 aumentos).

Tanto en las fotografías de la superficie como en las de la sección transversal de las membranas se ve claramente la estructura fibrosa aleatoria de las membranas de PTFE y la estructura grumosa, con poros más regulares, de las membranas de PVDF.

2.6.4 Ángulos de contacto en el sistema membrana-disolución

El ángulo de contacto es un fenómeno superficial debido a la interacción entre un material sólido y un fluido. Se define como el ángulo que forma la tangente de la superficie del líquido con la superficie sólida medido desde el seno del líquido.

Las medidas de ángulo de contacto se realizaron en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Extremadura (Badajoz). Se utilizó un dispositivo diseñado y montado en su totalidad por el departamento de Física de dicha Facultad [11]. Consiste en un banco óptico donde están situados una cámara de vídeo, conectada a un ordenador, y un portamuestras. El portamuestras se compone de una caja con una plataforma en su interior, que se puede nivelar mediante unos tornillos, y una microjeringuilla situada normal a la superficie del portamuestra. Esta microjeringuilla cumple dos funciones: una depositar sobre la superficie de la membrana una gota de volumen conocido (10 a 15 μl) y otra servir como referencia para el enfoque de la cámara. La caja se cierra para disminuir la evaporación y a través de una ventana se observa la gota. El banco óptico permite la colocación de la cámara de vídeo al nivel de la muestra y así el establecimiento del horizonte.

Con la cámara de vídeo se obtuvo una imagen de la gota sobre la superficie de la membrana, que mediante un programa de ordenador se digitalizó, y sobre esta imagen se determinó el ángulo de contacto entre la gota y la membrana.

Para la medida del ángulo de contacto del sistema aire-disolución-membrana se colocó la membrana sobre un soporte en forma de bastidor de 2 x 2 cm^2 y cuyos bordes, donde se apoyó la membrana, tenían 1 mm de ancho. De esta forma la zona de la membrana donde se colocaron las gotas sólo estaba en contacto con el aire, evitándose así las posibles influencias del soporte. La membrana se sujetó al bastidor mediante un adhesivo de dos caras.

2.6.5 Espesor y porosidad de la membrana

El espesor de las membranas fue medido por dos procedimientos: uno con ayuda de un palpador micrométrico y el otro con ayuda de un catetómetro. En ambos casos el problema era la determinación del espesor sin que las membranas se aplastasen. En el primer procedimiento se intercaló una cuchilla entre la membrana y el palpador de forma que

restando de la medida final el espesor de la cuchilla se obtuvo el espesor de la membrana. Los resultados se recogen en la Tabla 2.6.1 y se han tomado de [12].

Tabla 2.6.1: Espesor y porosidad de las membranas. Los errores que aparecen en la tabla son los errores estándares.

Membranas	Espesor (palpador) (μm)	Espesor (catetómetro) (μm)	Porosidad (%)
PVDF22	126 (± 7)	123 (± 12)	62 (± 2)
PVDF45	116 (± 9)	123 (± 25)	66 (± 2)
PTFE20	64 (± 5)	77 (± 10)	90.3 (± 0.8)
PTFE45	77 (± 8)	85 (± 9)	89 (± 4)
PTFS20	184 (± 8)	186 (± 10)	44 (± 6)

En el segundo procedimiento se usó el dispositivo diseñado para determinar la conductividad térmica de la membrana descrito en el apartado anterior. Se midió con la ayuda de un catetómetro, cuyo error de lectura de escala es ± 0.005 cm, la distancia entre los discos de cobre niquelado en función del número de membranas (3, 5, 7 y 9). La medida de la distancia entre los discos se realizó cinco veces, obteniéndose el valor medio del espesor de la membrana.

La porosidad o fracción de volumen vacío (ε) de la membrana se define como la razón del volumen de los poros al volumen total de la membrana. El método utilizado es el descrito en [3]. La porosidad es $\varepsilon = 1 - \rho_{\text{pol}}/\rho_{\text{m}}$ y para calcularla, se determinan la densidad del material polimérico y la densidad de la membrana con un picnómetro. Los valores recogidos en la Tabla 2.6.1 han sido tomados de [12], donde se explica más detalladamente el procedimiento.

Comparando los valores recogidos de la bibliografía con los de la Tabla 2.6.1, para el caso de la membrana de PVDF22 (la porosidad es del 70% y el espesor es de 110 μm [13]), se observa una pequeña discrepancia, posiblemente, debida a que los métodos de medida de [13] fueron diferentes con respecto a los utilizados en este trabajo (porosimetría de mercurio y calibre micrométrico, respectivamente).

2.7 Técnicas de caracterización de las disoluciones

De la misma forma que ha sido necesario determinar características específicas de la membrana para que se puedan aplicar los modelos teóricos, también se ha sido necesaria la realización de medidas donde se obtuviesen las dependencias de la viscosidad y de la densidad de las disoluciones usadas con la temperatura y con la concentración, ya que sus valores aparecen en las expresiones de los coeficientes de película, de difusión, etc., y éstos a su vez en los modelos teóricos.

2.7.1 Medida de la densidad

Las medidas de la densidad se realizaron en el densímetro A. Paar, modelo DMA 58, descrito en el apartado 2.5.4. Se calibró con dos patrones de la casa H & D Fitzgerald Ltd., suministrados por German-Weber. Estos dos patrones barrían el rango de densidades que se han utilizado en este trabajo y son: el tetracloroetileno, cuya densidad a 20.0°C es de $(1622.51 \pm 0.01) \text{ kg/m}^3$ y el aceite lubricante, nominal 30 cSt@40°C, cuya densidad a 20.00°C es de $(870.85 \pm 0.01) \text{ kg/m}^3$. En los certificados de calibración vienen las densidades de estos dos patrones a diferentes temperaturas, además de los parámetros de ajuste para cualquier temperatura entre 5 y 50 °C.

Las disoluciones se prepararon por pesada en una balanza de precisión modelo 2442 de la firma Sartorius, cuyo error de lectura es de $\pm 0.0001 \text{ g}$. Una vez pesadas, se dejaron en un baño de ultrasonidos durante cinco minutos. Previamente se habían desgasificado el alcohol y el agua por separado, introduciéndolos en el baño de ultrasonidos durante 15 minutos.

Se realizaron medidas de la densidad de las disoluciones de alcohol isopropílico y alcohol etílico en agua destilada y desgasificada, para un rango de concentraciones de 0 a 26% en peso para el caso del alcohol isopropílico y de 0 a 50% en peso para el caso del alcohol etílico. Las temperaturas fueron 20.00°C, 30.00°C, 40.00°C y 50.00°C. En la Figs. 2.7.1 y 2.7.2. se muestran los resultados obtenidos. Estos resultados se ajustaron a polinomios de tercer orden para cada temperatura. En las Tablas 2.7.1 y 2.7.2 aparecen los ajustes obtenidos, siendo ρ la densidad de la disolución en g/cm^3 , x la concentración de alcohol en % en peso y r^2 es el coeficiente de correlación múltiple, ajustado a los grados de libertad.

Tabla 2.7.1: Parámetros del ajuste polinomial de la densidad en función de la concentración de alcohol isopropílico en agua. r^2 es el coeficiente de correlación ajustado a los grados de libertad para al menos 7 puntos.

Temperatura (°C)	Polinomio de ajuste	r^2
20.00	$\rho = 0.9974 - 0.00145 \cdot x + 8.693 \cdot 10^{-9} \cdot x^3$	0.997
30.00	$\rho = 0.9949 - 0.00154 \cdot x - 1.0 \cdot 10^{-7} \cdot x^3$	0.996
40.00	$\rho = 0.9917 - 0.00163 \cdot x - 1.9 \cdot 10^{-7} \cdot x^3$	0.9993
50.00	$\rho = 0.9877 - 0.00173 \cdot x - 2.3 \cdot 10^{-7} \cdot x^3$	0.9997

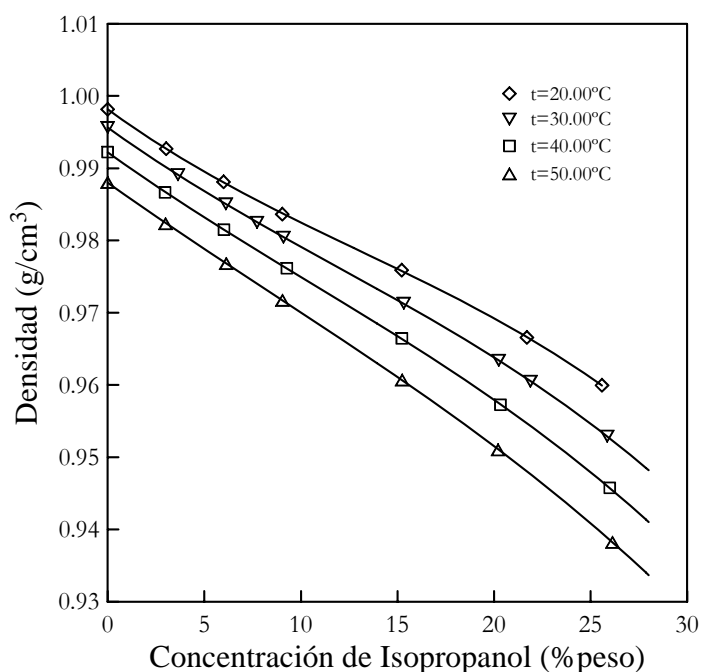


Fig. 2.7.1: Medidas de la densidad para disoluciones de alcohol isopropílico en agua destilada. Las líneas continuas corresponden a las calculadas usando los parámetros obtenidos del ajuste.

Tabla 2.7.2: Parámetros del ajuste polinomial de la densidad en función de la concentración de alcohol etílico en agua. r^2 es el coeficiente de correlación ajustado a los grados de libertad para 7 puntos.

Temperatura (°C)	Polinomio de ajuste	r^2
20.00	$\rho = 0.9969 - 0.00135 \cdot x - 1.2 \cdot 10^{-7} \cdot x^3$	0.9987
30.00	$\rho = 0.9948 - 0.00149 \cdot x - 1.1 \cdot 10^{-7} \cdot x^3$	0.9994
40.00	$\rho = 0.9917 - 0.00162 \cdot x - 1.0 \cdot 10^{-7} \cdot x^3$	0.9998
50.00	$\rho = 0.9877 - 0.00173 \cdot x - 9.7 \cdot 10^{-8} \cdot x^3$	0.9999

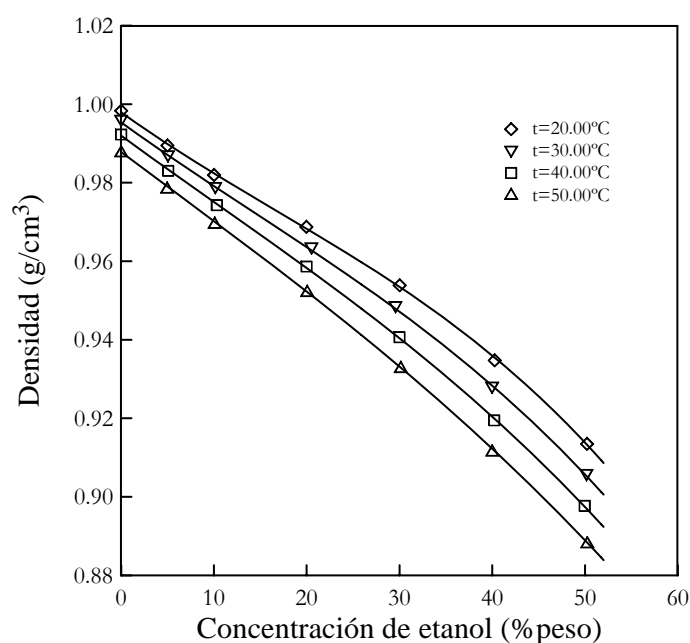


Fig. 2.7.2: Medidas de la densidad para disoluciones de alcohol etílico en agua destilada. Las líneas continuas corresponden a las calculadas usando los parámetros obtenidos del ajuste.

2.7.2 Medida de la viscosidad

La viscosidad se midió en el departamento de Química-Física de la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense. El viscosímetro utilizado era un viscosímetro capilar de la casa Mgw-Lauda, modelo VISCOTIMER S/2. La viscosidad de la disolución se determinó midiendo el tiempo que tardaba en pasar el menisco formado por la disolución y el aire, en caída libre, por dos puntos fijos del capilar donde estaban colocados sendas células fotoeléctricas. El viscosímetro llevaba incorporado un termostato y se observaron fluctuaciones de temperatura de una décima de grado. El proceso se repitió seis veces para cada concentración y temperatura, repitiéndose más veces si los tiempos anteriores eran muy discrepantes. Los errores relativos en los tiempos medidos han sido menores del 5%. Una vez obtenidos los tiempos de caída se calculó la viscosidad mediante la ecuación:

$$\frac{\mu t}{\rho} = At^2 - B \quad (2.7.1)$$

donde μ es la viscosidad en cP, t es el tiempo de caída en segundos, ρ es la densidad en g/cm³, y A y B son las constantes de calibrado del viscosímetro, ($A = 1.003 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-2}$ y $B = 2.897 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$).

Las disoluciones se prepararon por pesada, con una balanza de precisión cuyo error de lectura es de ± 0.00001 g, en unos matraces de 25 ml de capacidad. Antes de la preparación de las disoluciones, el agua destilada y el alcohol se introducían, por separado, en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos y después de preparar la disolución ésta se volvía a introducir en el baño de ultrasonidos durante dos minutos para eliminar todas las burbujas. A continuación se llenaba el capilar del viscosímetro y se cogía una muestra para la obtención de su concentración mediante la medida de su densidad con un densímetro modelo DMA 55 de la firma A. Paar, con el capilar en U termostatzado a 20.00 °C. El densímetro se calibraba usando aire y agua destilada y desionizada en cada sesión.

Se observó que la variable que más condicionaba las medidas era la temperatura del viscosímetro, por tanto, se optimizó el tiempo de espera para que se alcanzara la temperatura deseada minimizándose al mismo tiempo la evaporación del alcohol. Para comprobar que la evaporación no había sido significativa (menor del 0.03% de error relativo) se midió la densidad antes y después de la medida de la viscosidad.

La viscosidad se midió para disoluciones de alcohol isopropílico en agua destilada y desgasificada, del 3% en peso, 6% en peso y 9% en peso, aproximadamente, y a las temperaturas de 25.0°C, 35.0°C, 45.0°C y 52.0°C. Los resultados alcanzados se muestran en la Fig. 2.7.3 y en la Tabla 2.7.3 aparecen los ajustes lineales de los datos obtenidos, siendo μ la viscosidad en cP y x la concentración de alcohol isopropílico en % en peso.

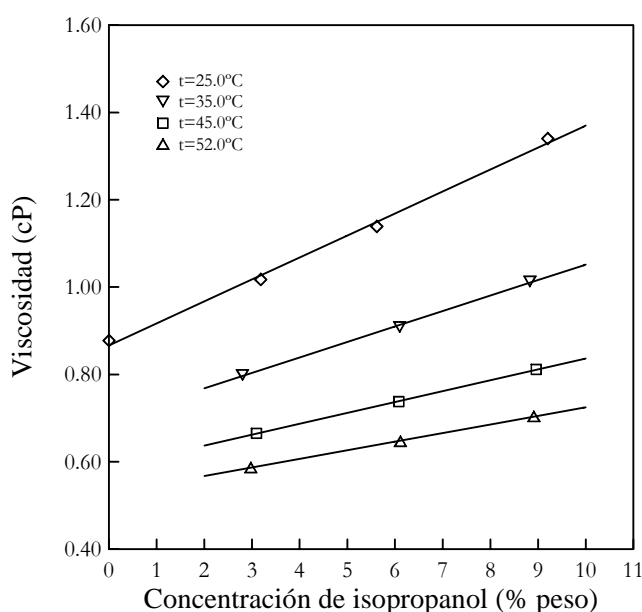


Fig. 2.7.3: Viscosidad de disoluciones de alcohol isopropílico en agua destilada a diferentes concentraciones y temperaturas. Las líneas continuas corresponden a las calculadas usando los parámetros obtenidos del ajuste lineal.

Tabla 2.7.3: Coeficientes del ajuste lineal de la viscosidad en función de la concentración de alcohol isopropílico en agua. ($y = a + bx$).

Temperatura (°C)	Ajuste	
	a	b
25.0	0.867	0.050
35.0	0.697	0.0354
45.0	0.588	0.0249
52.0	0.528	0.0196

2.8 Bibliografía

- [1] S.I. Andersson, N. Kjellander y B. Rodesjö; “Design and field tests of a new membrane distillation desalination process”; *Desalination*, **56** (1985) 345-354.
- [2] K. Schneider, W. Hölz, R. Wollbeck y S. Ripperger; “Membranes and modules for transmembrane distillation”; *J. of Membrane Science*, **39** (1988) 25-42.
- [3] K. Smolders y A.C.M. Franken; “Terminology for membrane distillation”; *Desalination*, **72** (1989) 249-262.
- [4] W.J. Koros, Y.H. Ma y T. Shimidzu; “Terminology for membranes and membrane processes”; *J. of Membrane Science*, **120** (1996) 149-159.
- [5] Handbook of Chemistry and Physics, 55th, CRC Press (1974) F-11.
- [6] J. Timmermans; “Physico-chemical constants of pure organic compounds” Vol. 2; *Ed. Elsevier*, Amsterdam (1969).
- [7] A.M. Collien y D.J. Powney; “Propiedades mecánicas y térmicas de los materiales”; *Ed. Reverté* (1977) 78-81.
- [8] K. Lark-Horovitz y V.A. Johnson; “Methods of experimental physics” Vol. 6-Parte A; *Solid State Physics*, Academic Press (1959) 385-405.
- [9] B.L. Worsnop y H.T. Flint; “Advanced practical physics for students”; *Ed. Methuen & Co. Ltd.* (1957) 218-220.
- [10] “Temperature-Electromotive Force Reference Functions and Tables for the Letter-Designated Thermocouple Types” Based on the ITS-90, Tabla 9.3.3, 257.
- [11] J.A. Méndez Sierra; “Estudio del comportamiento de los tensioactivos iónicos...” capítulo V; *Tesis doctoral* (1996) 114-117.
- [12] M.A. Izquierdo Gil; “Separación de disoluciones acuosas de azúcares mediante membranas porosas hidrófobas y gradientes de temperaturas” capítulo II; *Tesis doctoral* (1997) 33-34.
- [13] H. Udriot; “Distillation Transmembranaire” capítulo II; *Tesis doctoral* (1990) 41.

Capítulo 3

Presión de entrada de líquido en membranas hidrófobas

3.1 Introducción

En este capítulo nos proponemos estudiar las características de las membranas en relación a su hidrofobicidad, la cual no depende sólo de la membrana sino también de las disoluciones en contacto con ella y de la temperatura.

Cuando las disoluciones contienen sustancias orgánicas la hidrofobicidad de la membrana decae rápidamente. Las disoluciones de solutos inorgánicos en agua tienen tensiones superficiales superiores a la del agua ($\gamma_L \geq 72 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$) y, por tanto, la condición de “no-mojabilidad” se cumple, es decir, el líquido no penetra en los poros de la membrana. Sin embargo, cuando tenemos disoluciones de solutos orgánicos en agua, la tensión superficial del líquido, γ_L , decrece bruscamente y si la concentración del soluto orgánico es lo suficientemente elevada la membrana se “moja”.

Existen diferentes métodos para determinar la hidrofobicidad de la membrana y el tamaño de poro. Éste y su distribución se pueden conocer, además de por los métodos tradicionales [1, 2] como porosimetría de mercurio, microscopía electrónica de barrido, punto de burbuja, etc., mediante las curvas del flujo de permeado en función de la presión aplicada [3], o por permoporometría, o termoporometría [4]. En este trabajo se estudia la

hidrofobicidad de las membranas a partir de las medidas de la presión de entrada de líquido en los poros de la membrana. A partir de éstas y de las del ángulo de contacto del líquido con la membrana se determinan otros parámetros característicos de las membranas porosas como la tensión superficial de penetración y el tamaño de poro.

La presión de entrada de líquido (LEP) se define como aquella presión a la cual el líquido penetra dentro de los poros de la membrana hidrófoba [5]. Este parámetro es muy importante en los procesos de destilación en membranas, ya que al utilizar membranas hidrófobas interesa conocer los rangos de presión, concentración y temperatura dentro de los cuales la membrana se mantiene hidrófoba.

En experimentos previos se ha observado que el LEP no sólo variaba con la concentración de las disoluciones sino también con la temperatura. Estos resultados nos han llevado a estudiar la influencia en el LEP de la temperatura y de la concentración de las disoluciones, para varios tipos de membranas y de tamaños de poro, con el fin de encontrar algún parámetro que nos permita estimar a priori la concentración de mojado o de penetración, definida como la menor concentración de las disoluciones líquidas que penetran espontáneamente en los poros de la membrana, así como otros parámetros característicos de la membrana, en concreto, el radio de poro máximo y el ángulo de estructura de la membrana.

3.2 Fundamento teórico

Las membranas porosas hidrófobas no permiten la transferencia de masa en forma de líquido hasta que no se excede de una diferencia de presión crítica. Esta diferencia de presión crítica, o presión de entrada de líquido (LEP), depende de la tensión interfacial, del ángulo de contacto del líquido sobre la superficie y del tamaño y forma de los poros de la membrana.

La ecuación que determina la diferencia de presiones a través de una interfase para diferentes geometrías de poro viene dada por la ecuación de Laplace

$$P_1 - P_2 = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (3.2.1)$$

siendo R_1 y R_2 los radios de curvatura de la superficie de la interfase.

Si suponemos poros cilíndricos uniformes suficientemente pequeños para suponer radio de curvatura constante, la diferencia de presiones en la interfase, según el modelo capilar, se expresa de acuerdo con la ecuación de Laplace-Young como

$$\Delta P = -\frac{2\gamma_L \cos \theta}{r}, \quad (3.2.2)$$

donde γ_L es la tensión superficial del líquido, θ es el ángulo de contacto y r es el radio del poro cilíndrico. El ángulo de contacto se mide desde el seno del líquido, como muestra la Fig. 3.2.1.

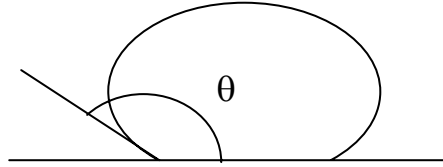


Fig. 3.2.1: Ángulo de contacto sobre una superficie homogénea y lisa.

Sin embargo, la mayoría de las membranas tienen poros no cilíndricos. Algunas membranas tienen estructura fibrosa y los poros son los espacios irregulares que quedan entre fibras adyacentes. En otras membranas, los poros son agujeros, de forma irregular, en una estructura esponjosa, como se observa en las fotografías de microscopía electrónica de barrido de la sección 2.6.3. Estos espacios suelen sufrir frecuentes cambios de dirección, cruzándose entre ellos. Sólo para unas pocas membranas comerciales, los poros pueden aproximarse a cilindros uniformes (Nuclepore® y Anopore®, [6]).

Existen varios modelos que tienen en cuenta de alguna manera estas irregularidades en los poros de la membrana. Todos ellos se basan en la ecuación de Laplace-Young e introducen factores de estructura.

Franken et al. [7] introducen un coeficiente de geometría del poro, B , que engloba las irregularidades de los poros ($B=1$ para poros cilíndricos y $B<1$ para poros no cilíndricos), por tanto, la diferencia de presiones en la interfase se puede escribir como

$$\Delta P = -\frac{2\gamma_L B \cos \theta}{r_{max}}, \quad (3.2.3)$$

donde r_{max} es el radio de poro máximo, γ_L es la tensión superficial del líquido, θ es el ángulo de contacto y B es el coeficiente de geometría del poro, que siempre es mayor que cero.

Kim et al. [8] estudian un modelo para membranas con poros no cilíndricos. Suponen que la estructura de la membrana es como una estructura reticular de fibras, que se aproxima mucho más a la realidad que el modelo de capilares uniformes, y deducen una ecuación similar a la de Laplace-Young

$$\Delta P = -\frac{2\gamma_L}{r} \cos \theta_{ef}, \quad (3.2.4)$$

donde θ_{ef} es el ángulo de contacto efectivo y r es la mitad de la distancia media entre fibras. θ_{ef} se puede poner como función de θ y se observa que siempre $\theta_{ef} > \theta$.

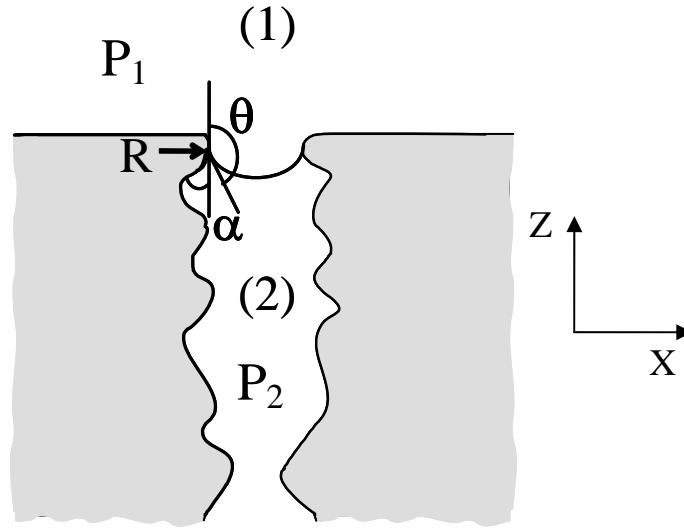


Fig. 3.2.2: Representación esquemática de un poro irregular: (1) fase líquida y (2) aire.

Si se supone que la geometría del poro es irregular, tanto axial como radialmente, se puede definir, en la dirección axial, un ángulo de estructura, α , como el ángulo que un elemento diferencial de la pared del poro forma con la normal a la superficie de la membrana, tal como se muestra en el esquema de la Fig. 3.2.2.

Despreciando la fuerza gravitatoria del fluido en el poro, la fuerza hidrostática debida a la diferencia de presión a través de la interfase será igual a la fuerza superficial. Como α varía a lo largo del poro, se puede definir un valor promedio del ángulo de estructura, $\bar{\alpha}$, de tal modo que la diferencia de presión en la interfase se puede escribir como [9]

$$\Delta P = -\frac{2\gamma_L}{r} \frac{\cos(\theta_A - \bar{\alpha})}{1 + \frac{R}{r}(1 - \cos \bar{\alpha})}, \quad (3.2.5)$$

donde r es el radio medio de poro, θ_A es el ángulo de contacto en avance y R es el radio de curvatura promedio de las paredes del poro irregular.

La presión de entrada de líquido (LEP), o presión crítica, es el valor máximo de ΔP . Si se deriva la ecuación (3.2.5) respecto de $\bar{\alpha}$, y se iguala a cero, para calcular el valor máximo de la diferencia de presiones, se obtiene

$$\sin(\theta_A - \bar{\alpha}) = \frac{R/r \sin \theta_A}{1 + R/r}, \quad (3.2.6)$$

y, por tanto, la presión de entrada de líquido será

$$LEP = -\frac{2\gamma_L}{r} \frac{\cos(\arcsen(\xi))}{1 + 2 \frac{R}{r} \sin^2\left(\frac{\theta_A}{2} - \frac{\arcsen(\xi)}{2}\right)}, \quad (3.2.7)$$

donde $\xi \equiv \frac{R/r \sin \theta_A}{1 + R/r}$.

Ajustando esta ecuación por regresión no lineal o determinando el menor valor de una cierta función χ^2 , como se indicará más adelante, a los diferentes pares de datos experimentales (LEP- θ_A), se obtienen los valores de r y R/r . A partir de éstos, se puede determinar el ángulo de estructura máximo utilizando la ecuación (3.2.5).

Por otro lado, una gota de agua destilada en una superficie hidrófoba (PP, PVDF o PTFE) tiene un ángulo de contacto mayor de 90° . Si se disuelven solutos orgánicos en el agua, la tensión superficial decrece. Si $\theta < 90^\circ$ el líquido “moja” la superficie del sólido y si el material es poroso, (como el caso de las membranas usadas en destilación en membranas) la gota penetrará dentro de los poros de la membrana. El valor del ángulo de contacto θ de una gota sobre una superficie lisa ideal se describe por la ecuación de Young [10]

$$\gamma_L \cos \theta_{ef} = \gamma_S - \gamma_{SL}, \quad (3.2.8)$$

donde θ_{ef} es el ángulo de contacto efectivo en el sistema sólido-líquido-aire, γ_L y γ_S son las tensiones superficiales de la fase líquida y de la fase sólida, respectivamente, y γ_{SL} es la tensión interfacial líquido-sólido.

Sin embargo, las disoluciones acuosas de alcoholes son disoluciones polares y las fuerzas dispersivas de Van der Waals actúan entre las dos fases sólido-líquido contribuyendo a la tensión superficial [11]. Por tanto, la tensión interfacial entre las fases sólida y líquida viene dada por la ecuación

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}, \quad (3.2.9)$$

donde γ_S^d y γ_L^d son las componentes dispersivas de la tensión superficial del sólido y del líquido, y γ_S , γ_L y γ_{SL} son las tensiones superficiales del sólido, del líquido y de la interfase sólido-líquido, respectivamente.

Esta ecuación es similar a la de Good-Girafalco-Fowkes-Young [12] despreciando las energías superficiales, ya que para el caso de los sólidos (membranas), como PP, PVDF, PTFE, las energías superficiales son bajas y es de esperar que exista una fuerte interacción entre el líquido y el sólido de tal modo que $\Gamma_S \ll \Gamma_{SL} \approx \Gamma_L$.

Si introducimos la ecuación (3.2.9) en la ecuación (3.2.8) obtenemos

$$\gamma_L \cos \theta_{ef} = -\gamma_L + 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}. \quad (3.2.10)$$

La componente dispersiva de la tensión superficial del sólido γ_S^d es igual a γ_S , siendo γ_S prácticamente constante, mientras que γ_L^d varía con la concentración de alcohol hasta un cierto valor de la concentración de éste, a partir del cual la componente dispersiva de la tensión superficial de la disolución γ_L^d permanece prácticamente constante [13].

Introduciendo la ecuación (3.2.10) en la ecuación (3.2.4) que nos da la presión de entrada de líquido en función del ángulo de contacto efectivo y del radio promedio de poro, resulta

$$LEP = \frac{2}{r} \gamma_L - \frac{4\sqrt{\gamma_S^d}}{r} (\gamma_L^d)^{1/2}. \quad (3.2.11)$$

Bargeman et al. [14] encuentran una relación entre el ángulo de contacto de un sólido no polar y un líquido o disolución no polar de la siguiente forma

$$\gamma_L \cos \theta = -\gamma_L + C, \quad (3.2.12)$$

donde C es una constante. La pendiente de $\gamma_L \cos \theta$ en función de γ_L es -1 y por lo tanto, sólo se necesita una medida del ángulo de contacto para determinar el valor de C , por ejemplo el ángulo de contacto del agua destilada. Si conocemos la tensión superficial en función de la composición de la disolución y el ángulo de contacto del agua destilada, podemos calcular con esta ecuación el valor del ángulo de contacto para cualquier concentración de una disolución no polar.

Para disoluciones polares, $\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d}$ no es una constante, en general (ver ec. (3.2.10)). Sin embargo, en el caso de disoluciones acuosas de alcoholes, si sólo se tiene en cuenta el rango de concentraciones de alcohol donde la componente dispersiva de la tensión superficial de la disolución (γ_L^d) permanece prácticamente constante, la ecuación (3.2.11) se simplifica resultando

$$LEP = \frac{2}{r} \gamma_L - C', \quad (3.2.13)$$

donde $C' = \frac{4\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d}}{r}$.

Esta ecuación es muy similar a la que se obtendría si se sustituyese la ecuación (3.2.12), que sólo es válida para disoluciones no polares, en la ecuación (3.2.3), tal como hace Franken et al. [7].

La concentración de mojado o de penetración es la menor concentración de las disoluciones líquidas que “mojan” espontáneamente la membrana y, por tanto, su presión de entrada de líquido será cero. Fijándose en la ecuación (3.2.4) se observa que si $\theta_{ef} = 90^\circ$, la presión de entrada de líquido es igual a cero y de la ecuación (3.2.13) podemos despejar la constante C' ,

$$C' = \frac{2}{r} \gamma_L^m, \quad (3.2.14)$$

donde γ_L^m es la tensión superficial de mojado o de penetración, que corresponde al mayor valor de las tensiones superficiales de todas las disoluciones que penetran espontáneamente en los poros de la membrana. La ecuación que determina la presión de entrada de líquido en el rango de concentraciones donde $\gamma_L^d \cong \text{constante}$ será

$$LEP = \frac{2}{r} (\gamma_L - \gamma_L^m). \quad (3.2.15)$$

Por tanto, podemos poner la presión de entrada del líquido en función de la tensión superficial para diferentes concentraciones y, por ajuste lineal de los datos, obtener la tensión superficial de mojado a partir de la ordenada en el origen. También de este ajuste podemos estimar un valor promedio del radio de poro.

3.3 Métodos experimentales

Se han utilizado dos diferentes técnicas experimentales: por un lado, se ha medido la presión de entrada de líquido para diferentes membranas, disoluciones y temperaturas, y por otro, se han realizado medidas de ángulos de contacto en avance.

3.3.1 Medidas de la presión de entrada de líquido

El dispositivo experimental utilizado para medir la presión de entrada de líquido se ha descrito en el capítulo anterior, en el apartado de técnicas de caracterización de las membranas (sección 2.6.1).

El protocolo de medida es el siguiente: se llena el capilar de medida con agua destilada o con una disolución acuosa de alcohol, usando distintos alcoholes, a diferentes concentraciones. A continuación, se coloca la membrana en la célula y se llena el depósito. Una vez conectados todos los tubos y racores, y alcanzado un valor estacionario de la temperatura, se incrementa poco a poco la presión aplicada, se miden la presión del líquido, indicada en el manómetro, y la posición del menisco en el capilar, ésta última en función del tiempo. La presión aplicada para la cual el flujo era continuo se tomó como valor del LEP.

El valor del LEP se midió en tres trozos diferentes del mismo tipo de membrana para cada concentración y temperatura, realizándose una cuarta medida si los resultados hubieran sido muy discrepantes. Cada muestra era nueva y no se les realizó ningún tratamiento previo. La media de los valores correspondientes a los diferentes trozos se tomó como valor final del LEP para cada concentración y temperatura.

Las membranas para las cuales se ha obtenido la presión de entrada del agua destilada (LEP_w) han sido: de PVDF (de 0.22 μm y de 0.45 μm) de la casa Millipore, de PTFE (con y sin soporte de polipropileno, de 0.20 μm y de 0.45 μm) de la firma Gore y de PP (de 0.20 μm) de la firma Akzo. Para algunas de las membranas anteriores se han examinado la influencia de la temperatura y de la concentración de las disoluciones en el valor del LEP.

Las disoluciones utilizadas en este trabajo han sido disoluciones binarias de agua destilada y desgasificada con alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico y alcohol tert-butílico (ver sección 2.4) a diferentes concentraciones.

Las temperaturas a las que se ha medido el LEP han sido 20°C (temperatura ambiente) y 25°C, 40°C y 50°C, (realizadas en el interior del termostato de aire).

3.3.2 Medidas de los ángulos de contacto

Se define el ángulo de contacto como aquél que forma la tangente de la superficie del líquido con la superficie sólida medido desde el seno del líquido, tal como aparece en la Fig. 3.2.1 del anterior apartado.

Se midieron los ángulos de contacto en avance, a temperatura ambiente, que formaban la superficie de las membranas con el agua destilada y con las disoluciones acuosas de alcoholes a diferentes concentraciones. Las membranas utilizadas aquí fueron las mismas que las empleadas en las medidas del LEP. Dichas membranas eran nuevas y no se les realizó ningún tratamiento previo.

El ángulo de contacto se midió, con el dispositivo descrito en la sección 2.6.4, una vez para cada gota inmediatamente después de depositarla, con el fin de evitar variaciones del ángulo de contacto con el tiempo. Se repitió el proceso 5 ó 6 veces para cada concentración y para cada membrana. El valor del ángulo de contacto se obtuvo digitalizando la imagen con ayuda de un programa de ordenador, que medía el ángulo a partir de esta imagen, tal como se explicó en la sección 2.6.4.

3.4 Resultados experimentales

3.4.1 Medidas de la presión de entrada de líquido

En todos los experimentos se midió el flujo observado en el capilar en función de la presión aplicada, medida en el manómetro, y a partir de estas curvas se obtuvo el valor del LEP para cada concentración de alcohol, membrana y temperatura. En la Fig. 3.4.1 se muestra un ejemplo de estas curvas. Todas ellas se ajustaron a una función tipo paso y del ajuste se determinó el valor de la presión a la cual el flujo observado en el capilar era igual a $2 \text{ mm}^3/\text{s}$. Este valor se tomó arbitrariamente, asegurándose así que el líquido había penetrado en los poros de la membrana.

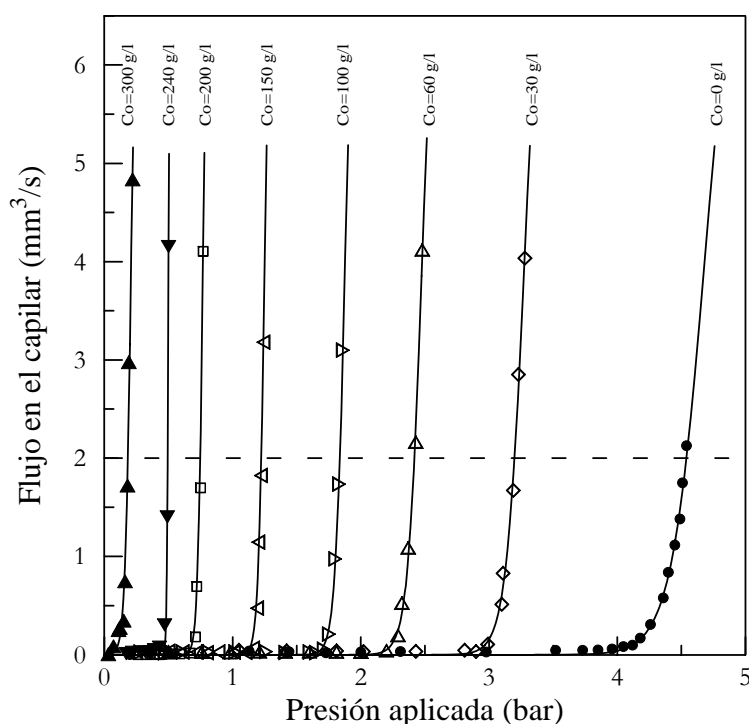


Fig. 3.4.1: Flujo observado en el capilar en función de la presión aplicada para diferentes concentraciones de alcohol isopropílico en agua destilada. Membrana: PTFS20, $t=25^\circ\text{C}$. Con líneas continuas aparecen los ajustes a una función tipo paso.

En la Tabla 3.4.1 se muestran los valores obtenidos del LEP para el agua destilada, a temperatura ambiente, para las membranas de PVDF, de PTFE (con y sin soporte de PP) y de PP con distintos tamaños de poro. De los resultados obtenidos se desprende, en general, que para el caso del agua destilada, el LEP_w es mayor para tamaños de poros más pequeños, y mayor para materiales como PTFE (politetrafluoruro de etileno) y PP

(polipropileno) que para PVDF (difluoruro de polivinideno). También se observa que el soporte de la membrana influye en el valor del LEP_w , aumentando éste considerablemente cuando las membranas están soportadas con polipropileno.

Tabla 3.4.1: Valores de la presión de entrada del agua destilada, LEP_w , así como sus errores estándares, σ_m (entre paréntesis), para diferentes membranas a temperatura ambiente ($\approx 20^\circ\text{C}$).

Membranas	LEP_w (bar)
PVDF22	2.29 (± 0.03)
PVDF45	1.10 (± 0.04)
PTFE20	3.68 (± 0.01)
PTFE45	2.88 (± 0.01)
PTFS20	4.63 (± 0.01)
PTFS45	3.60 (± 0.02)
PP20	3.47 (± 0.02)

En una segunda serie de medidas se varió la concentración de alcohol, para el caso de disoluciones acuosas de alcohol etílico y de alcohol isopropílico a temperatura ambiente (Fig. 3.4.2). Cada punto de la gráfica se obtuvo como media de los valores calculados mediante el ajuste de la función paso.

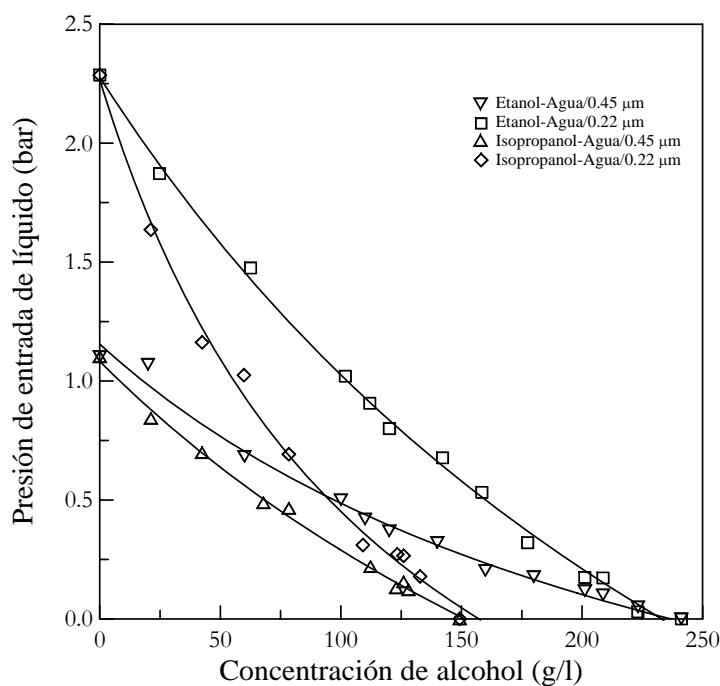


Fig. 3.4.2: Dependencia del LEP con el tipo de disolución y con el tamaño de poro. Membranas PVDF22 y PVDF45, $t \approx 20^\circ\text{C}$, disoluciones acuosas de alcohol etílico y alcohol isopropílico. Con líneas continuas aparecen los ajustes a la función empírica.

En esta figura se observa un mayor valor del LEP para las disoluciones de alcohol etílico en agua, en todo el rango de concentraciones estudiado y para las dos membranas utilizadas de PVDF.

Todas las curvas del LEP en función de la concentración, para distintas temperaturas, membranas y tipos de alcohol, se han ajustado a la función empírica [15]

$$LEP = LEP_w - \frac{B \cdot c}{A + c}, \quad (3.4.1)$$

donde A y B son parámetros del ajuste y c es la concentración de alcohol en % en peso. Los coeficientes de correlación del ajuste han sido iguales o superiores a 0.992 para al menos 10 puntos.

La concentración de mojado o de penetración espontánea, c^m , se determinó empíricamente cuando el LEP era cero, a partir de las constantes del ajuste mediante la ecuación

$$c^m_{\text{exp}} = \frac{A}{\frac{B}{LEP_w} - 1}. \quad (3.4.2)$$

En la Fig. 3.4.3 se muestra la dependencia con el LEP del tipo de membrana y del tamaño de poro, para disoluciones acuosas de alcohol isopropílico a diferentes concentraciones. Se observa claramente un mayor valor del LEP, en todo el rango de concentraciones de alcohol isopropílico, para el caso de las membranas de PTFE que para las de PVDF. Este comportamiento es independiente del tamaño de poro y del tipo de alcohol estudiado. De la Fig. 3.4.2 como de la Fig. 3.4.3, se deduce que los valores del LEP son mayores, a una concentración y temperatura dadas, para tamaños de poro más pequeños, salvo para la membrana PTFS20.

También, se ha estudiado la influencia del soporte de PP en la membrana (ver Fig. 3.4.3). Para el caso de la membrana PTFS20, el LEP_w es mayor que para la misma sin soporte de PP, pero a partir de una determinada concentración de alcohol isopropílico, sus valores del LEP están por debajo incluso de los de la membrana PTFE45, haciéndose hidrófila a una concentración menor que las de PTFE sin soporte de PP.

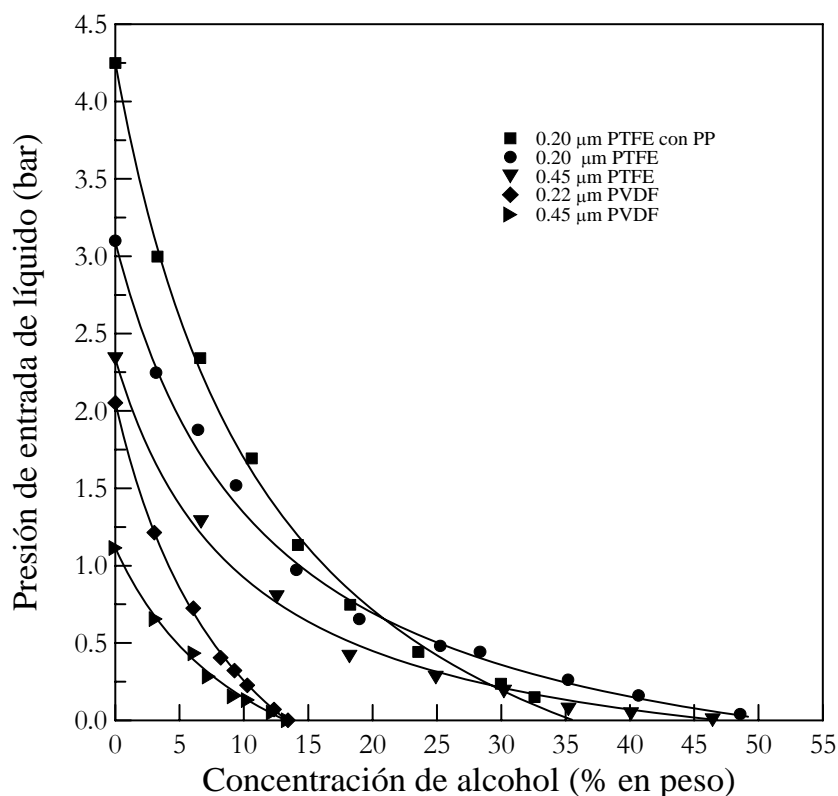


Fig. 3.4.3: Dependencia del LEP con el tipo de membrana y con el tamaño de poro. Disoluciones acuosas de alcohol isopropílico a $t = 40^{\circ}\text{C}$. Las líneas continuas corresponden a los ajustes de la función empírica.

En la membrana PTFS20 se observó un comportamiento asimétrico. Se midió el LEP_w a una temperatura de 40°C , colocando la membrana con la cara de PTFE en contacto con la rejilla del portafiltros, de tal forma que la presión se aplicaba a la cara del PP y en esta configuración, el valor del LEP era alrededor de 10 veces inferior al LEP medido aplicando la presión a la cara del PTFE (disminuía de 4.25 bar a 0.44 bar). Esta gran diferencia podría ser debida a la unión entre los dos materiales, que al ser tan diferentes (ver Fig. 2.6.5) pudiera influir asimétricamente en la hidrofobicidad de la membrana. Es de esperar que el soporte de PP y la parte de PTFE tengan diferentes valores del LEP y que la parte de PP tenga como misión fundamental dar resistencia mecánica a la parte de PTFE.

También, se ha estudiado la influencia de la temperatura en la presión de entrada de líquido en la membrana. Se puede observar en la Fig. 3.4.4, que los valores obtenidos del LEP decrecen conforme aumenta la temperatura. Este comportamiento se observa claramente en las membranas de PVDF, siendo menos acusado para el caso de las de PTFE, como se muestra en las Tablas 3.4.2 y 3.4.3.

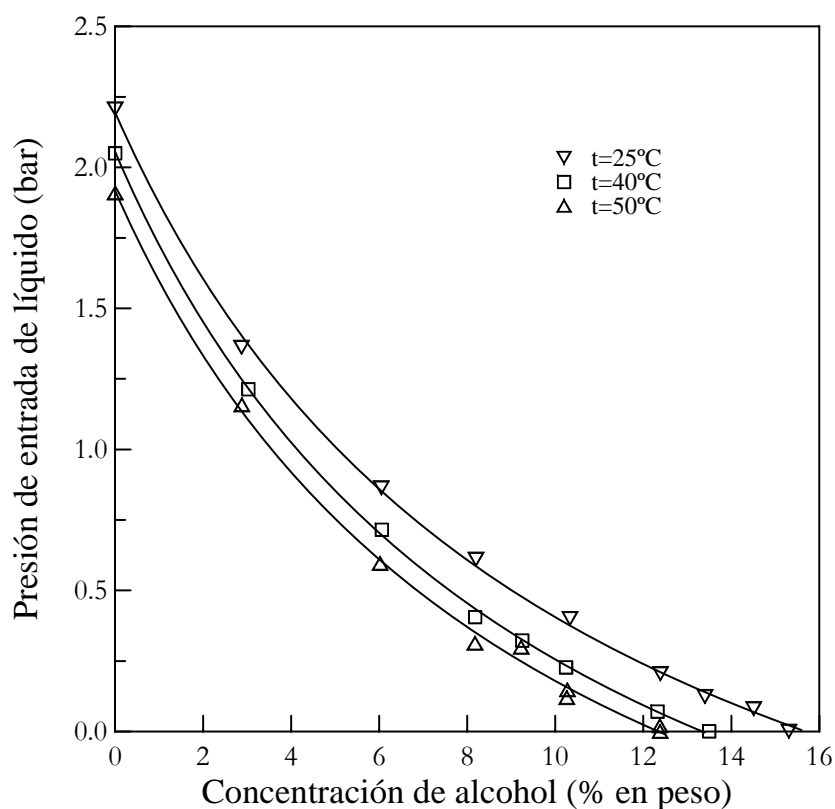


Fig. 3.4.4: Dependencia con la temperatura de la presión de entrada de líquido, a diferentes concentraciones de alcohol isopropílico en agua destilada. Membrana PVDF22. Las líneas continuas corresponden a los ajustes de la función empírica.

Tabla 3.4.2: Resultados empíricos de los ajustes de las curvas del LEP en función de la concentración de alcohol isopropílico en agua para diferentes membranas y temperaturas. Los valores entre paréntesis son los errores estándares.

Membranas	Temperatura (°C)	A (% peso)	B (bar)	c ^m (% peso)
PVDF22	25	10.4 (± 0.8)	3.65 (± 0.11)	16 (± 2)
	40	9.9 (± 0.6)	3.6 (± 0.1)	13 (± 2)
	50	9.7 (± 1.2)	3.4 (± 0.2)	12 (± 2)
PVDF45	40	11 (± 2)	2.1 (± 0.2)	13 (± 4)
PTFS20		12.4 (± 0.7)	5.7 (± 0.1)	36 (± 2)
PTFE45		10.0 (± 0.7)	2.83 (± 0.07)	46 (± 5)
PTFE20		12 (± 2)	3.9 (± 0.2)	49 (± 7)
PTFE20	25	10.7 (± 0.7)	4.26 (± 0.08)	54 (± 5)
PTFS20	25	13.5 (± 0.6)	6.12 (± 0.09)	38 (± 2)

Como se observa en la Tabla 3.4.2 y en las Figs. 3.4.2 y 3.4.3, para las disoluciones acuosas de alcohol isopropílico, a una temperatura dada y para membranas del mismo material, las curvas del LEP en función de la concentración de alcohol cortan al eje de concentraciones en el entorno de un valor común; lo que nos indica que las membranas estudiadas se hacen hidrófilas para un valor de la concentración que es independiente del tamaño de poro. Para las membranas de PVDF a 40°C, el valor de c_{exp}^m es del 13% en peso y para las membranas de PTFE a 40°C, c_{exp}^m está en el entorno del 46-49% en peso.

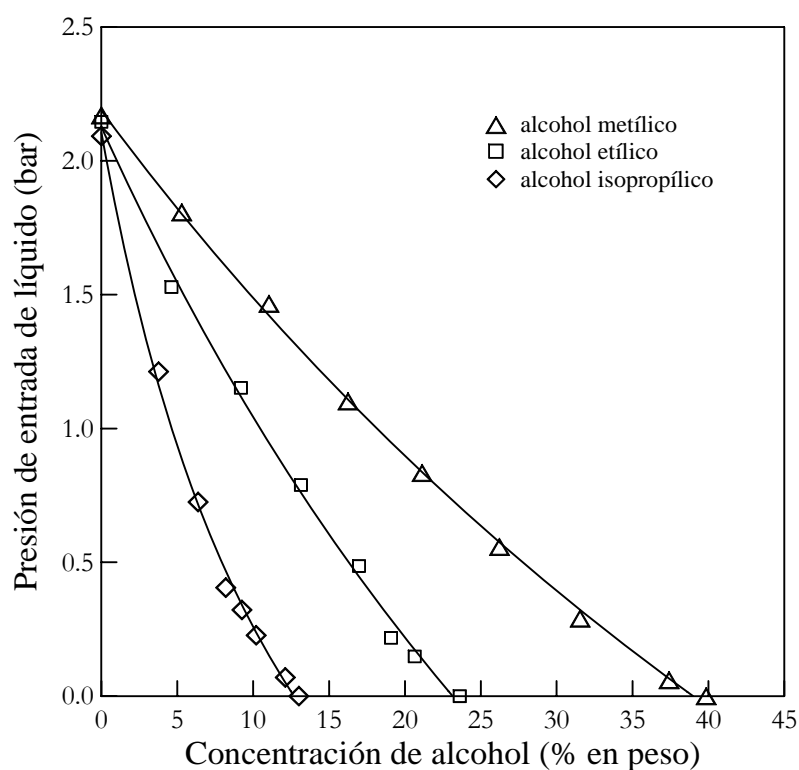


Fig. 3.4.5: Presión de entrada de líquido en función de la concentración de alcohol para diferentes tipos de alcohol. Membrana: PVDF22, $t=40^{\circ}\text{C}$. Las líneas continuas corresponden a los ajustes de la función empírica.

En las Figs. 3.4.5 y 3.4.6 se muestra la influencia del tipo de alcohol en el valor del LEP para diferentes concentraciones de disoluciones acuosas de alcohol tert-butílico, alcohol isopropílico, alcohol etílico y alcohol metílico, en los casos de las membranas PVDF22 y de las membranas PTFE20. Se observa que, según aumenta el número de grupos CH_3 del alcohol, el valor de LEP se hace considerablemente menor a una concentración dada. Este comportamiento es análogo para todas las membranas y temperaturas estudiadas, como se observa en la Tabla 3.4.3. En estas figuras también se observa que para cualquier tipo de alcohol, las membranas de PVDF tienen menor valor del LEP que las membranas de PTFE.

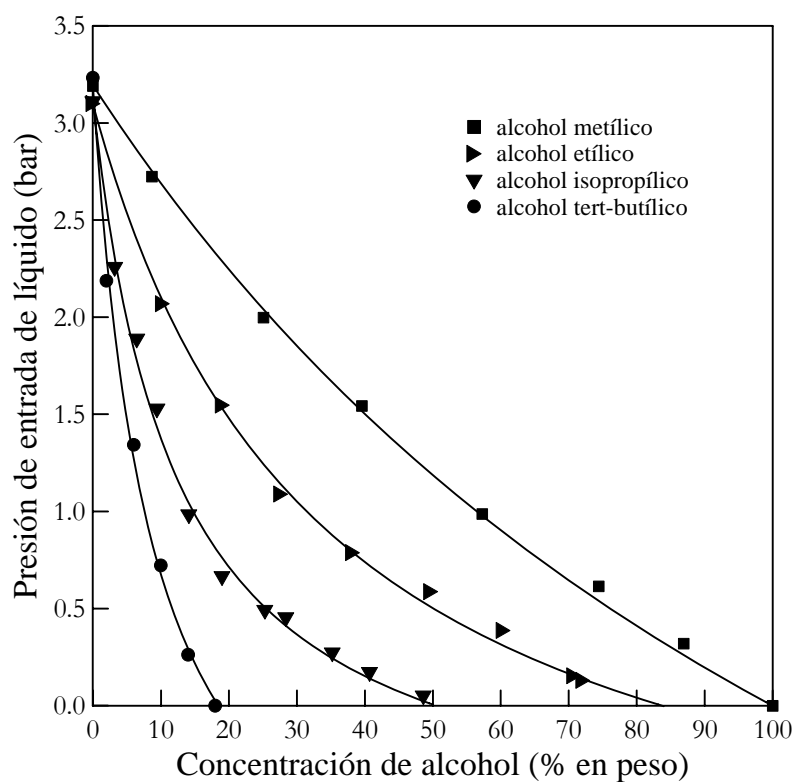


Fig. 3.4.6: Presión de entrada de líquido en función de la concentración para disoluciones acuosas de diferentes alcoholes. Membrana PTFE20, $t=40^{\circ}\text{C}$. Las líneas continuas corresponden a los ajustes de la función empírica.

Tabla 3.4.3: Valores de c^m y de sus respectivos errores estándares (entre paréntesis), obtenidos mediante el ajuste de la ec. (3.4.1) para diferentes membranas y alcoholes.

Membranas	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Alcohol	c^m (% peso)
PVDF22	40	metílico	39 (± 8)
		etílico	23 (± 7)
		isopropílico	13 (± 2)
PTFE20	40	metílico	100 (± 19)
		etílico	84 (± 9)
		isopropílico	49 (± 7)
		tert-butílico	18 (± 3)
	25	metílico	>100 (± 20)
		etílico	86 (± 6)
		isopropílico	54 (± 5)
		tert-butílico	21 (± 2)

3.4.2 Medidas de los ángulos de contacto

Se midieron los ángulos de contacto en avance que forma la disolución con la superficie de la membrana. Se realizaron medidas para el agua destilada y para distintas concentraciones de alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico y alcohol tert-butílico, todas ellas a temperatura ambiente. Se midieron ángulos de contacto próximos a 90°, es decir, para concentraciones de alcohol próximas a las concentraciones de mojado o de penetración espontánea obtenidas previamente con las medidas del LEP. Los valores medios de los ángulos de contacto medidos para cada concentración, tipo de alcohol y membrana se muestran en la Tabla 3.4.4.

Tabla 3.4.4: Ángulos de contacto (en grados sexagesimales) para diferentes membranas, concentraciones y tipos de alcohol medidos a temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$). Las concentraciones, c , vienen dadas en % en peso de alcohol. Entre paréntesis aparece su error estándar.

Membrana PVDF22:

Agua destilada	metanol		etanol		isopropanol	
	c=29.6	c=26.0	c=16.9	c=19.6	c=10.4	c=13.1
110 (± 3)°	85 (± 3)°	93 (± 2)°	92 (± 1)°	85 (± 2)°	94 (± 1)°	70 (± 2)°

Membrana PVDF45:

Agua destilada	etanol	isopropanol	
	c=19.6	c=10.4	c=14.0
112 (± 2)°	90 (± 2)°	99 (± 1)°	90 (± 2)°

Membrana PTFE20:

Agua destilada	metanol			etanol	
	c=87.4	c=88.1	c=89.1	c=70.9	c=72.7
123 (± 2)°	94 (± 5)°	92 (± 5)°	87 (± 4)°	93 (± 2)°	87 (± 2)°

isopropanol			tert-butanol
c=24.0	c=48.1	c=67.6	c=16.7
98 (± 1)°	93 (± 2)°	42 (± 2)°	91 (± 3)°

Membrana PTFE45:

Agua destilada	isopropanol		
	c=35.0	c=40.8	c=48.0
122 (± 1)°	99 (± 3)°	81 (± 6)°	41 (± 1)°

Membrana PTFS20:

Agua destilada	isopropanol	
	c=29.0	c=37.8
123 (± 1)°	94 (± 3)°	78 (± 5)°

De los resultados obtenidos se desprende que, en el caso de las medidas utilizando agua destilada, los ángulos de contacto son mayores para las membranas de PTFE que para las membranas de PVDF. Además, se observa que para el agua destilada, el ángulo de contacto no depende del tamaño de poro ni de si la membrana está soportada o no (para la membrana PTFS20 se midieron los ángulos de contacto depositando la gota en la cara del PTFE), dando un valor medio de 111 (± 3)° para las membranas de PVDF y de 123 (± 2)° para las de PTFE. A partir de las medidas del ángulo de contacto se puede ratificar que las membranas de PTFE son más hidrófobas que las de PVDF.

Por otro lado, en la Tabla 3.4.4 se observa que, a un mismo ángulo de contacto, las concentraciones de alcohol son mayores conforme disminuye el número de grupos CH₃ en el alcohol. También se aprecia que, para todos los ángulos de contacto medidos, las concentraciones de alcohol son mayores para las membranas de PTFE que para las de PVDF, para el mismo alcohol y el mismo ángulo de contacto; igual que sucedía en las medidas con agua destilada, pero aquí ya no se ve tan claramente la independencia del tamaño de poro.

3.5 Discusión de resultados

Con las medidas experimentales de la presión de entrada de líquido y del ángulo de contacto en avance es posible determinar la tensión superficial de mojado y, por tanto, la concentración de mojado o de penetración espontánea del líquido en los poros, el ángulo de estructura y el radio de poro. Para estimar estos parámetros se han utilizado los dos tratamientos descritos en el apartado 3.2, es decir, a partir del ajuste lineal de las curvas de

la presión de entrada de líquido en función de la tensión superficial del líquido, en la zona donde γ_L^d es prácticamente constante (ecuación (3.2.15)), y a partir de la ecuación (3.2.7) con los datos experimentales de la presión de entrada de líquido y el ángulo de contacto.

3.5.1 Determinación de r y γ_L^m a partir de las curvas LEP- γ_L

Para poder representar las curvas de la presión de entrada en función de la tensión superficial del líquido es necesario conocer la dependencia de la tensión superficial con la concentración de alcohol en disoluciones acuosas. Los datos de la tensión superficial, en mN/m, en función de la concentración de alcohol en disoluciones acuosas, en % en peso, han sido tomados de la bibliografía (para el caso de disoluciones acuosas de metanol, etanol e isopropanol se tomaron de las referencias [16-17], y para las disoluciones acuosas de tert-butanol se cogieron los datos de [18]) y se ajustaron, para cada alcohol y temperatura, a la ecuación empírica [17]

$$\gamma_L = \gamma_W - (\gamma_W - \gamma_A) \frac{1+ax_2}{1-bx_2} x_1, \quad (3.5.1)$$

donde γ_L , γ_W y γ_A son las tensiones superficiales de la disolución, del agua pura y del alcohol puro, x_1 y x_2 son las fracciones molares del alcohol y del agua respectivamente, y a y b son coeficientes del ajuste.

En la Fig. 3.5.1 se muestra un ejemplo de las curvas del LEP en función de la tensión superficial del líquido. Como puede observarse los datos experimentales (trazado discontinuo) se alejan de la línea teórica (trazado continuo) para concentraciones muy pequeñas de alcohol y para el caso del agua destilada, o sea, tensiones superficiales de las disoluciones altas. Esta diferencia es consistente con la teoría explicada en la sección 3.2, es decir, no existe una relación lineal entre $\gamma_L \cos \theta$ y γ_L , para disoluciones polares, salvo en el rango de concentraciones donde la componente dispersiva de la tensión superficial, γ_L^d , permanece constante.

Consecuentemente, para estimar los parámetros característicos de la membrana, r y γ_L^m , es necesario conocer los rangos de concentraciones, para los diferentes alcoholes, a partir de los cuales γ_L^d permanece prácticamente constante y hacer el ajuste lineal en las curvas LEP- γ_L sólo en ese intervalo. Para el caso de alcohol metílico y de alcohol etílico se

determinaron a partir de la Fig. 3.5.2 ($> 50\%$ en peso y $> 20\%$ en peso, respectivamente). Para el alcohol isopropílico, se tomó el mismo rango de concentraciones que para el alcohol n-propílico [13] ($> 6\%$ en peso) y para el alcohol tert-butílico se estimó directamente de las curvas del LEP en función de γ_L ($> 2\%$ en peso), ya que no se poseían datos para este tipo de disoluciones.

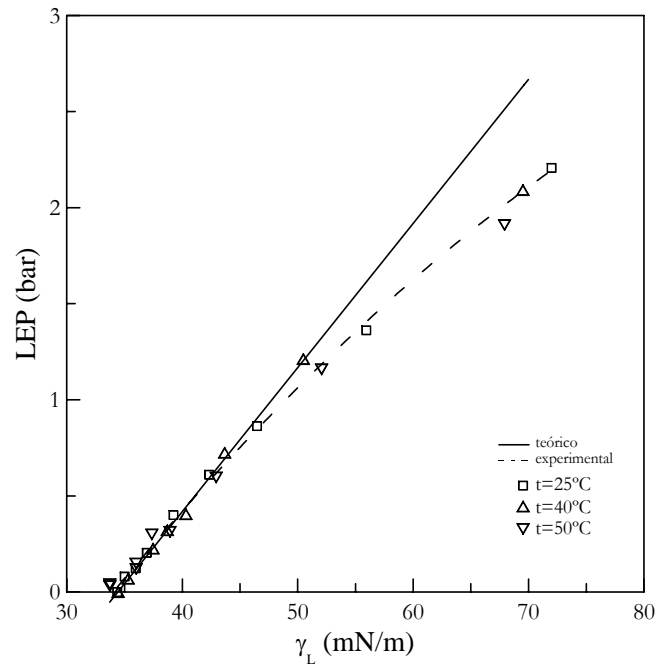


Fig. 3.5.1: Presión de entrada de líquido en función de la tensión superficial para disoluciones acuosas de isopropanol a diferentes temperaturas. Membrana PVDF22.

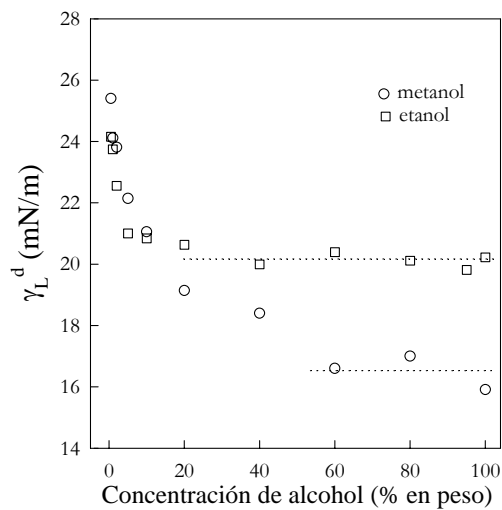


Fig. 3.5.2: Dependencia de γ_L^d con la concentración de alcohol. Valores tomados de [13].

También se estudió la dependencia del tipo de membrana en las curvas del LEP en función de la tensión superficial del líquido (ver Fig. 3.5.3). En esta figura se han realizado los ajustes lineales observándose, una vez más, una discrepancia entre la curva teórica y los puntos experimentales para concentraciones pequeñas.

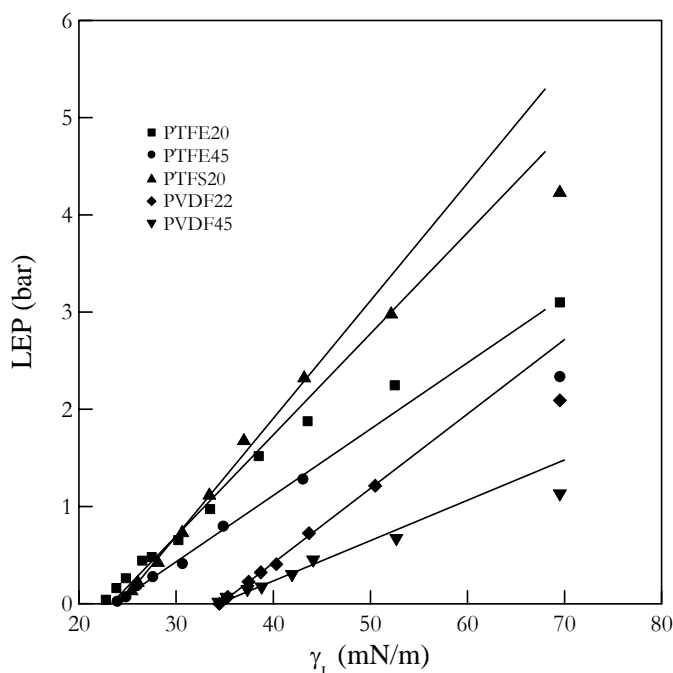


Fig. 3.5.3: Presión de entrada de líquido en función de la tensión superficial de disoluciones acuosas de alcohol isopropílico, para diferentes membranas. Temperatura: 40°C. Las líneas continuas corresponden a los ajustes lineales.

Este comportamiento se ha observado en todos los casos estudiados [20]. Se comprueba que la tensión superficial de mojado coincide en un mismo valor para cada tipo de membrana, independientemente del tamaño de poro de la membrana o de si está soportada o no, en todas las membranas analizadas. Sin embargo, no se ha percibido una dependencia clara con el tipo de alcohol para las membranas PVDF22 (Fig. 3.5.4) y para las PTFE20 (Fig. 3.5.5) con nuestros resultados experimentales. Los resultados globales se muestran en la Tabla 3.5.1, donde se exponen los diferentes radios de poro y γ_L^m obtenidos de los ajustes y sus correspondientes coeficientes de determinación, para las distintas membranas, temperaturas y alcoholes analizados.

Franken et al. [7] observan una dependencia de la tensión superficial de penetración con el número de carbonos pero, en nuestro caso, si nos fijamos en los errores al determinar γ_L^m (Tabla 3.5.1), se comprueba que los valores de γ_L^m para los diferentes alcoholes se solapan. Sin embargo, parece que podría haber una tendencia a disminuir γ_L^m

con el número de carbonos del alcohol para el caso de las membranas de PVDF y al contrario, aumentar γ_L^m con el número de carbonos para las membranas de PTFE.

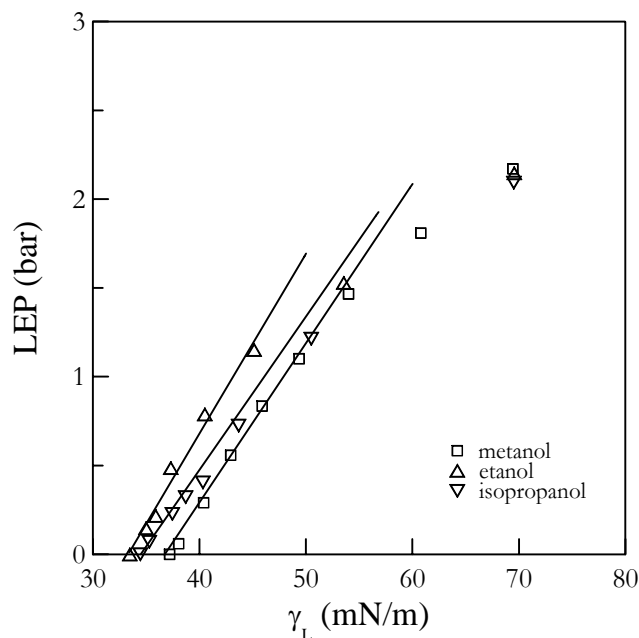


Fig. 3.5.4: Presión de entrada de líquido en función de la tensión superficial de la disolución, para diferentes alcoholes. Membrana: PVDF22. Temperatura: 40°C. Las líneas continuas corresponden a los ajustes lineales.

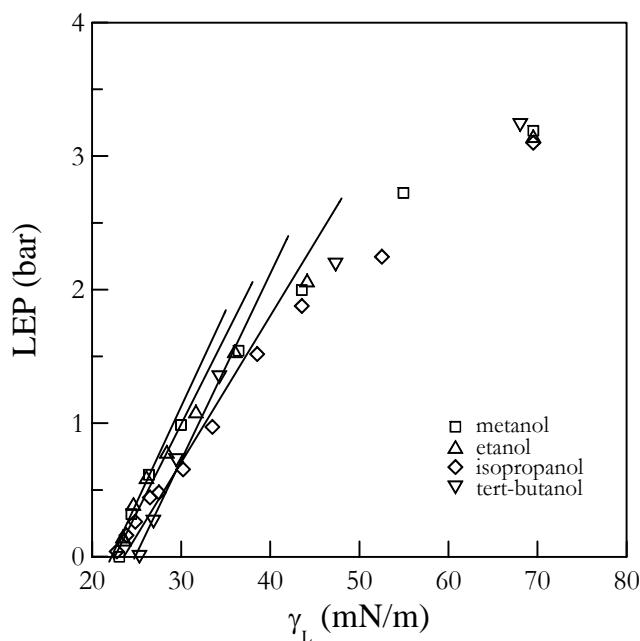


Fig. 3.5.5: Presión de entrada de líquido en función de la tensión superficial de la disolución, para distintos alcoholes. Membrana: PTFE20. Temperatura: 40°C. Las líneas continuas corresponden a los ajustes lineales.

Tabla 3.5.1: Parámetros característicos de las membranas obtenidos a partir de los ajustes lineales de las curvas $LEP-\gamma_L$, en el rango de concentraciones donde γ_L^d es constante, para diferentes membranas, temperaturas y alcoholes. Los valores que aparecen entre paréntesis son los errores estándares. r^2 es el coeficiente de determinación.

Membrana PVDF22:

Alcohol	Temperatura (°C)	Radio de poro medio (μm)	γ_L^m (mN/m)	r^2 (n° de puntos)
metílico (CH_4O)	40	0.223 (± 0.008)	37 (± 2)	0.996 (4)
etílico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)	20	0.25 (± 0.01)	36 (± 2)	0.960 (7)
	40	0.222 (± 0.015)	33 (± 2)	0.995 (4)
isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)	20	0.245 (± 0.012)	35 (± 2)	0.987 (7)
	25	0.263 (± 0.004)	34 (± 6)	0.996 (7)
	40	0.27 (± 0.01)	34 (± 5)	0.993 (6)
	50	0.32 (± 0.02)	33 (± 6)	0.994 (7)

Membrana PVDF45:

Alcohol	Temperatura (°C)	Radio de poro medio (μm)	γ_L^m (mN/m)	r^2 (n° de puntos)
etílico	20	0.50 (± 0.02)	35 (± 2)	0.976 (7)
isopropílico	20	0.47 (± 0.01)	34 (± 3)	0.978 (6)
	40	0.48 (± 0.01)	34 (± 5)	0.985 (6)

Membrana PTFE20:

Alcohol	Temperatura (°C)	Radio de poro medio (μm)	γ_L^m (mN/m)	r^2 (n° de puntos)
metílico CH_4O	25	0.17 (± 0.02)	23 (± 3)	0.965 (6)
	40	0.18 (± 0.03)	22 (± 4)	0.957 (5)
etílico $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	25	0.162 (± 0.009)	24 (± 2)	0.981 (5)
	40	0.17 (± 0.01)	22 (± 2)	0.953 (6)
isopropílico $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	25	0.173 (± 0.012)	24 (± 4)	0.986 (6)
	40	0.182 (± 0.009)	23 (± 3)	0.992 (8)
tert-butílico $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	25	0.134 (± 0.011)	26 (± 3)	0.991 (4)
	40	0.143 (± 0.009)	25 (± 2)	0.988 (5)

Membrana PTFE45:

Alcohol	Temperatura (°C)	Radio de poro medio (μm)	γ_L^m (mN/m)	r^2 (n° de puntos)
isopropílico	40	0.38 (± 0.01)	24 (± 3)	0.990 (6)

Membrana PTFS20:

Alcohol	Temperatura (°C)	Radio de poro medio (μm)	γ_L^m (mN/m)	r^2 (n° de puntos)
isopropílico	25	0.173 (± 0.012)	24 (± 2)	0.986 (8)
	40	0.178 (± 0.015)	24 (± 3)	0.989 (6)

Un estudio de los datos de esta tabla permite comprobar que no hay una dependencia clara del radio de poro de la membrana con el tipo de alcohol utilizado. Esto parece indicar que el tamaño de la molécula, para el caso de los alcoholes, no influye en la determinación del tamaño de poro promedio. Sin embargo, parece observarse una tendencia a aumentar el radio de poro cuando la temperatura se eleva, si bien esta posible tendencia está solapada con los errores estándares estimados para los radios de poro. Los valores medios de los radios de poro son: $(0.26 \pm 0.02) \mu\text{m}$ para la membrana PVDF22, $(0.48 \pm 0.02) \mu\text{m}$ para la membrana PVDF45, $(0.164 \pm 0.012) \mu\text{m}$ para la membrana PTFE20, $(0.38 \pm 0.01) \mu\text{m}$ para la membrana PTFE45 y $(0.175 \pm 0.014) \mu\text{m}$ para la membrana PTFS20. Los errores presentados son los estimados como se indica en [19]. A la vista de estos resultados se desprende que para las membranas de PVDF, los radios de poro, obtenidos con este modelo, son mayores que los dados por el fabricante; mientras que para las membranas de PTFE ocurre lo contrario, los radios de poro obtenidos son menores que los tabulados por el fabricante.

Si comparamos las tensiones superficiales de mojado obtenidas en este estudio, para las membranas de PVDF, $\gamma_L^m = (34 \pm 2) \text{ mN/m}$ y, para las de PTFE, $\gamma_L^m = (24 \pm 2) \text{ mN/m}$, con las tabuladas en la literatura (para la membrana PVDF22, $\gamma_L^m = 42.4 \text{ mN/m}$ y para la membrana PTFE20, $\gamma_L^m = 24.2 \text{ mN/m}$, tomadas de [21] o $\gamma_L^m = 25.3 \text{ mN/m}$ para disoluciones acuosas de etanol y $\gamma_L^m > 22.8 \text{ mN/m}$ para disoluciones acuosas de isopropanol, tomadas de [22]), se observa que son muy parecidas, aunque para la membrana de PVDF se ha obtenido un valor menor de la tensión superficial de mojado. Los errores de las tensiones superficiales fueron estimados por transmisión de errores como se explica en [19].

Análogamente, las concentraciones de mojado son muy parecidas a las que se encuentran en la bibliografía, por ejemplo, la c^m que hemos obtenido para el alcohol etílico y la membrana PVDF22 es de 23% en peso de etanol frente al 23.4 ó 18.8% en peso de etanol, dependiendo del método de medida, obtenido en [25]. Lo mismo ocurre para la

membrana PTFE20, donde nosotros hemos obtenido una concentración de mojado del 81% en peso de etanol, y en [22] se da un valor del 81.1% en peso de etanol.

3.5.2 Determinación de r , R/r y α a partir de las medidas del LEP y de θ_A

Para obtener un mayor conocimiento sobre la estructura del poro es necesario estudiar el modelo descrito en el fundamento teórico de este capítulo, donde se tiene en cuenta el ángulo de estructura promedio, $\bar{\alpha}$, y el radio de curvatura promedio de las paredes del poro, R .

Para determinar estos parámetros se utilizaron dos métodos de ajuste. El primero consistió en un ajuste no lineal de la ecuación (3.2.7) con un programa de ajustes estadísticos (Statgraphics Plus 7.1). Del ajuste no lineal se determinan r y R/r e introduciendo estos valores en la ecuación (3.2.5), se obtienen los distintos valores de $\bar{\alpha}$ para cada par de datos experimentales, que alcanza su valor máximo cuando el ángulo de contacto efectivo sea próximo a 90° , es decir, para concentraciones próximas a la de penetración espontánea. Los valores de $\bar{\alpha}$ en las proximidades del valor máximo serán negativos [8].

El segundo método se basó en la estimación del menor valor de la función χ^2 , definida como

$$\chi^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(P_{calc_i} - P_{exp_i})^2}{P_{exp_i}^2}, \quad (3.5.2)$$

donde P_{calc} es la presión de entrada de líquido calculada para unos valores arbitrarios de r y R/r , P_{exp} es la presión de entrada de líquido experimental y n es el número de medidas. Primero se fijó uno de los dos parámetros a determinar (r o R/r) y se varió el otro. A continuación, se invertía el proceso, fijando el segundo parámetro y variando el primero y así sucesivamente, acotando el rango hasta determinar el menor valor de la función χ^2 . Se estimaron estos parámetros para las membranas PTFE20 y PVDF22, con los valores de los ángulos de contacto medidos para diferentes alcoholes y sus respectivas presiones de entrada. Los resultados finales correspondientes a los dos métodos de ajuste (con el ajuste

no lineal y con el método de χ^2), así como los valores del radio de poro obtenidos en la anterior sección (el ajuste lineal de la ec. (3.2.15)) se presentan en la Tabla 3.5.2.

Tabla 3.5.2: Parámetros de las membranas obtenidos: mediante un ajuste no lineal en el Statgraphics (a), determinando el menor valor de la función χ^2 (b), o mediante el ajuste lineal de las curvas LEP- γ_L en el rango donde γ_L^d es constante (c). El error estándar de los valores estimados aparece entre paréntesis.

Membrana	r (μm)	R/r	$\bar{\alpha}_m$	Método de ajuste
PVDF22	0.25 (± 0.02)	37 (± 12)	-10°	(a)
	0.4 (± 0.1)	16 (± 5)	-21°	(b)
	(0.26 \pm 0.02)	-	-	(c)
PTFE20	0.221 (± 0.004)	56 (± 14)	-8°	(a)
	0.35 (± 0.05)	35 (± 5)	-13°	(b)
	(0.164 \pm 0.012)	-	-	(c)

Como se desprende de la observación de la Tabla 3.5.2, los valores de r y R/r son muy diferentes dependiendo del método de ajuste utilizado. Con el método del ajuste no lineal, el valor del radio de poro es menor que el obtenido con el método de χ^2 , mientras que para R/r ocurre lo contrario. Este comportamiento es idéntico para las dos membranas estudiadas. Observando los errores estándares del método no lineal, se comprueba que los valores de R/r quedan menos determinados que los del radio de poro. Si comparamos estos resultados con los encontrados en la bibliografía ($R/r = 5.9$ para la membrana PVDF45 [9] ó $R/r \approx 2$ a 10 para membranas de Fluoropore, de PTFE, [23]), se ve que los valores obtenidos con los dos métodos de ajuste son mayores que los de la bibliografía, siendo los menos desviados los que resultan de emplear el método de χ^2 .

Además, examinando los radios de poro estimados a partir de los dos modelos teóricos (ecs. (3.2.7) y (3.2.15)), se observa que prácticamente coinciden, para la membrana PVDF22, si se toman los resultados del ajuste no lineal (a) (ver Tabla 3.5.2).

En la Fig. 3.5.6, se muestran las presiones de entrada de líquido experimentales en función de las calculadas, usando la ec. (3.2.7) y los parámetros obtenidos con el ajuste no lineal, para las dos membranas estudiadas. En general, el ajuste no lineal fue satisfactorio con un coeficiente de correlación, ajustado a los grados de libertad, de 0.978 para la membrana PVDF22 con 7 puntos y de 0.997, para la membrana PTFE20, con 9 puntos. La diferencia entre el valor de la presión de entrada de líquido experimental y el valor

calculado con el método de χ^2 , respecto al valor experimental, fue de un 23% para la membrana PVDF22 y de un 28% para la membrana PTFE20.

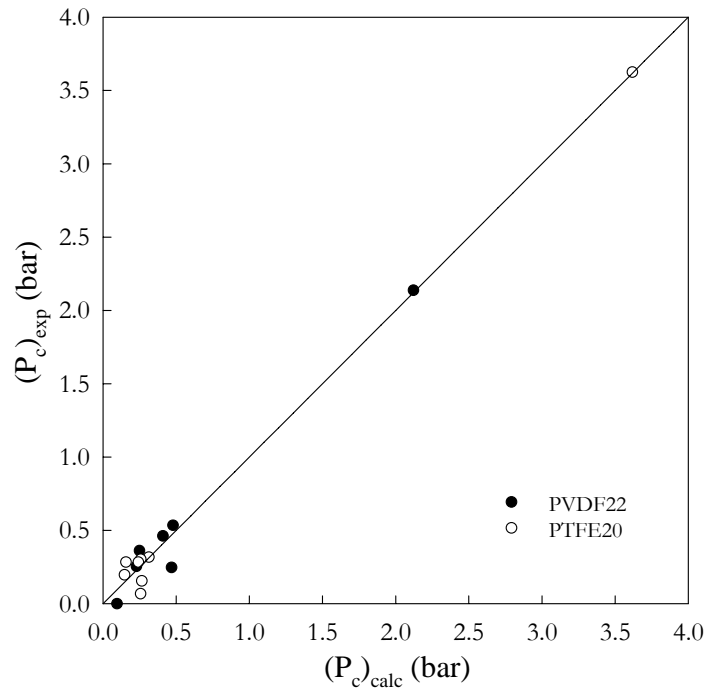


Fig. 3.5.6: Comparación entre la presión de entrada de líquido calculada mediante el ajuste no lineal y la experimental.

El ángulo de estructura máximo de la membrana es especialmente importante para la determinación de su “mojabilidad”. En efecto, de acuerdo con lo visto en el modelo teórico cuando la presión de entrada de líquido es cero, $\theta_A - \bar{\alpha}_m = 90^\circ$ y el líquido puede penetrar espontáneamente en los poros de la membrana. Para la membrana PVDF22 se ha obtenido un valor $\bar{\alpha}_m = -10^\circ$, con el ajuste no lineal, por tanto con un ángulo de contacto en avance de 80° el líquido penetraría espontáneamente. Si nos fijamos en las medidas experimentales de la presión de entrada de líquido y en las medidas de los ángulos de contacto observamos que, para la concentración a la cual se anula la presión de entrada de líquido, los ángulos de contacto están próximos a 70° lo que estaría más en concordancia con los valores de $\bar{\alpha}_m$ obtenidos con el método de χ^2 ($\bar{\alpha}_m = -21^\circ$). Para la membrana de PTFE20 los valores de $\bar{\alpha}_m$ deberían ser mayores que los obtenidos, por cualquiera de los dos métodos de ajuste, para explicar los valores de los ángulos de contacto medidos.

3.5.3 Análisis de los valores experimentales del ángulo de contacto

Si comparamos los valores de los ángulos de contacto en avance medidos en este trabajo con los tabulados en la bibliografía [8, 9, 11, 22 y 24], se observan discrepancias dependiendo del método de medida, aunque no se puede hacer una valoración cuantitativa pues las membranas eran diferentes. Simplemente se puede observar que, para el caso de membranas de PVDF planas, los ángulos de contacto en avance, para el agua destilada, varían de 115.2° [24] a 128° [9] y nuestro resultado experimental es de 111 (± 3).

En superficies rugosas, el ángulo de contacto puede discrepar significativamente del ángulo de contacto real. El efecto de la rugosidad de la superficie sobre las medidas del ángulo de contacto está dado por la relación [21]

$$\cos\theta_A = r_s \cos\theta_E, \quad (3.5.3)$$

donde θ_A es el ángulo de contacto en avance de la disolución sobre una superficie rugosa, θ_E es el ángulo de contacto en avance sobre una superficie lisa y r_s es el factor de rugosidad definido como la razón entre el área aparente y el área real de la superficie.

En el caso de las membranas microporosas, la rugosidad está ocasionada por la presencia de los poros, apareciendo también fuerzas capilares, y por la rugosidad propia del material polimérico. La rugosidad del material no se tiene en cuenta en el modelo donde se define el ángulo de estructura, $\bar{\alpha}$, pero si se observan las fotografías de microscopía electrónica de barrido, presentadas en el capítulo 2 de este trabajo, se comprueba que la rugosidad del material polimérico podría influir en los valores del ángulo de contacto.

Por último, hay que hacer notar que todos los datos experimentales de este capítulo, así como las tensiones superficiales de las disoluciones, tomadas de la bibliografía, han sido obtenidos mediante métodos estáticos y, por tanto, no pueden extrapolarse a procesos dinámicos, por ejemplo los de destilación en membranas; si bien, pueden ser válidos como cota superior de las condiciones operativas. Se ha observado, que en los procesos de destilación en membranas, las concentraciones de alcohol máximas están alrededor de un 15 a 20% por debajo de las predichas con las curvas del LEP en función de la concentración de alcohol, a la misma temperatura, presión de la disolución, tipo de membrana y tipo de alcohol.

3.6 Bibliografía

- [1] M. Mulder; "Basic principles of membrane technology" capítulo IV-3.1; *Kluwer Academic Publisher* (1991) 114-122.
- [2] S. Nakao; "Determination of pore size and pore size distribution. 3. Filtration membranes"; *J. of Membrane Science*, **96** (1994) 131-165.
- [3] K.S. McGuire, K.W. Lawson y D.R. Lloyd; "Pore size distribution determination from liquid permeation through microporous membranes"; *J. of Membrane Science*, **99** (1995) 127-137.
- [4] K.J. Kim, A.G. Fane, R. Ben Aim, M.G. Liu, G. Jonsson, I.C. Tessaro, A.P. Broek y D. Bargeman; "A comparative study of techniques used for porous membrane characterization: pore characterization"; *J. of Membrane Science*, **87** (1994) 35-46.
- [5] K. Smolders y A.C.M. Franken; "Terminology for membrane distillation"; *Desalination*, **72** (1989) 249-262.
- [6] A. Hernández, F. Martínez-Villa, J.A. Ibáñez, J.I. Arribas y A.F. Tejerina; "An experimentally fitted and simple model for the pores in Nuclepore membranes"; *Sep. Science Technology*, **21** (1986) 665-677.
- [7] A.C.M. Franken, J.A.M. Nolten, M.H.V. Mulder, D. Bargeman y C.A. Smolders; "Wetting criteria for the applicability of membrane distillation"; *J. of Membrane Science*, **33** (1987) 315-328.
- [8] B. Kim y P. Harriott; "Critical entry pressure for liquids in hydrophobic membranes"; *J. of Colloid and Interface Sci.*, **115** (1987) 1-8.
- [9] F.F. Zha, A.G. Fane, C.J.D. Fell y R.W. Schofield; "Critical displacement pressure of a supported liquid membrane"; *J. of Membrane Science*, **75** (1992) 69-80.
- [10] E.H. Lucassen-Reynders; "Contact angles and adsorption on solids"; *J. Phy. Chem.*, **67** (1963) 969-972.
- [11] D. Bargeman; "Contact angles on nonpolar solids"; *J. of Colloid and Interface Sci.*, **40** (1972) 344-348.
- [12] J.R. Dann; "Forces involved in the adhesive process. I. Critical surface tensions of polymeric solids as determined with polar liquids. II. Nondispersion forces at solid-liquid interfaces"; *J. of Colloid and Interface Sci.*, **32** (1970) 302-331.
- [13] B. Janczuk, T. Bialopiotrowicz y W. Wójcik; "The surface tension components of aqueous alcohol solutions"; *Colloid and Surfaces*, **36** (1989) 391-403.
- [14] D. Bargeman y F. van Voorst Vader; "Effect of surfactants on contact angles at nonpolar solids"; *J. of Colloid and Interface Sci.*, **42** (1973) 467-472.
- [15] M.C. García-Payo, M.A. Izquierdo-Gil, C. Fernández-Pineda; "Influencia de la temperatura y de la concentración de disoluciones acuosas de alcoholes en la presión de entrada de líquido en membranas hidrófobas"; *XXV Reunión Bienal de la RSEF*. Santiago de Compostela, Septiembre (1995).
- [16] J. Glinski; *comunicación privada*.
- [17] G. Vázquez, E. Álvarez y J.M. Navaza; "Surface tension of alcohol + water from 20 to 50°C"; *J. Chem. Eng. Data*, **40** (1995) 611-614.

- [18] J. Glinski, G. Chavepeyer y J.K. Platten; “Surface properties of diluted aqueous solutions of tert-butyl alcohol”; *J. Chem. Phys.*, **102** (1995) 2113-2117.
- [19] V.P. Spiridonov y A.A. Lopatkin; “Tratamiento matemático de datos físico-químicos” capítulo V; *Ed. Mir* (1973).
- [20] M.C. García-Payo, M.A. Izquierdo-Gil y C. Fernández-Pineda; “Estimación de la penetrabilidad de disoluciones acuosas de alcoholes en membranas hidrófobas a partir de las medidas de la presión de entrada de líquido”; *XXVI Reunión Bienal de la RSEF*. Las Palmas, Octubre (1997).
- [21] J.T.F. Keurentjes, J.G. Harbrecht, D. Brinkman, J.H. Hanemaaijer, M.A. Cohen Stuart y K. van't Riet; “Hydrophobicity measurements of microfiltration and ultrafiltration membranes”; *J. of Membrane Science*, **47** (1989) 333-344.
- [22] R.J. Durham y M.H. Nguyen; “Hydrophobic membrane evaluation and cleaning for osmotic distillation of tomato puree”; *J. of Membrane Science*, **87** (1994) 181-189.
- [23] A.C.M. Franken; “Membrane distillation: a new approach using composite membranes” capítulo III; *Tesis doctoral* (1988).
- [24] Y. Lee, J. Jeong, I.J. Youn y W. H. Lee; “Modified liquid displacement method for determination of pore size distribution in porous membranes”; *J. of Membrane Science*, **130** (1997) 149-156.
- [25] H. Udriot; “Distillation transmembranaire” capítulo III; *Tesis doctoral* (1990) 60.

Capítulo 4

Fundamento teórico

4.1 Introducción

En este capítulo se presentan los modelos físicos con los que pretendemos describir los fenómenos de transporte que tienen lugar en la destilación en membranas de disoluciones acuosas de alcoholes. En nuestro caso, las dos especies son volátiles y, por lo tanto, hay un transporte en fase vapor de las dos especies a través de los poros de la membrana debido a la diferencia de temperaturas impuesta a ambos lados de ella.

La descripción de los procesos de destilación en membranas para separar disoluciones acuosas de alcoholes se basa en el cumplimiento de las siguientes suposiciones:

1. El equilibrio líquido-vapor existe al menos a un lado de la membrana.
2. No hay un acoplo de los flujos de vapor de agua y de alcohol.
3. La membrana en sí misma no ofrece selectividad hacia ninguna especie y no hay un transporte de masa a través de la matriz de la membrana.

La fuerza motriz del transporte de masa es la diferencia de presiones de vapor, Δp_i , en las interfases líquido-vapor, localizadas en los extremos de los poros de la membrana, debida a la diferencia de temperaturas impuesta. La transferencia de masa en destilación en membranas se realiza mediante un transporte convectivo y difusivo de los vapores a través de la membrana microporosa e hidrófoba. En general, la resistencia al transporte de masa

viene dada por la estructura de la membrana y por la presencia de aire estancado en los poros de ella. La resistencia debida a la estructura de la membrana (en ausencia de aire) puede describirse con el modelo de difusión de Knudsen o con el modelo de flujo de Poiseuille, dependiendo si el tamaño de poro de la membrana es inferior o superior al recorrido libre medio de las moléculas de vapor respectivamente.

Por otra parte, las membranas tienen aire atrapado en sus poros que puede considerarse como una película de aire estancada y, por lo tanto, se debe tener en cuenta el modelo de difusión a través de película estancada.

El modelo más general para el flujo a través de un medio poroso que reúne las tres contribuciones anteriormente mencionadas es el modelo de “dusty-gas” o de gas de polvo [1], en el cual se propone una aditividad de los flujos difusivos y viscosos. Está basado en el desarrollo de la teoría cinética para una mezcla de gases en la cual el medio poroso se considera como un componente de la mezcla. La forma más general del modelo de “dusty-gas” aplicable a la destilación en membranas (despreciando el término de difusión superficial y el de difusión térmica) viene dada por las ecuaciones [2]:

$$\frac{\chi}{\varepsilon} \frac{N_i^D}{PD_{ij}} + \frac{3\chi}{2r\varepsilon} \sum_{j=1 \neq i}^n \left(\frac{\pi M_i}{8RT} \right)^{1/2} (p_j N_i^D - p_i N_j^D) = -\frac{1}{RT} \nabla p_i, \quad (4.1.1)$$

$$N_i^V = -\frac{r^2 \varepsilon}{8\chi} \frac{p_i}{RT\mu} \nabla P$$

donde N_i^D es el flujo molar difusivo que es suma del flujo molar de tipo Knudsen y del flujo molar de difusión ordinaria, N_i^V es el flujo molar de tipo Poiseuille, D_{ij} es el coeficiente de difusión ordinario, P es la presión total, p_i y M_i son la presión parcial y la masa molar de la especie i , respectivamente, μ es la viscosidad de la mezcla de gases y vapores y ε , χ y r son la porosidad, tortuosidad y radio de poro de la membrana, respectivamente. El flujo molar total viene dado por la suma de los dos flujos ($N_i = N_i^D + N_i^V$).

Todos los modelos descritos en la literatura sugieren una dependencia lineal entre los flujos a través de la membrana y la diferencia de presiones de vapor entre las interfases líquido-vapor en los extremos de los poros de la membrana. Cuando existe transporte de

más de una especie, el flujo total de masa a través de la membrana (en $\text{kg/m}^2\text{s}$) es igual a la suma de los flujos de masa de cada especie, es decir,

$$N = \sum_i N_i = \sum_i C_i \Delta p_i, \quad (4.1.2)$$

donde C_i es el coeficiente de transferencia de masa en la membrana que depende de las características de la membrana y de la mezcla a separar. Schofield et al. [3] observaron que para el caso de una sola especie, agua, C dependía débilmente de la temperatura (disminuyendo un 3% cuando la temperatura media aumentaba 10°C). En nuestro caso, vamos a considerar C_i constante en el rango de temperaturas en el que trabajamos. Si domina el término convectivo, C_i dependerá fuertemente de la geometría del poro. Si domina el transporte difusivo, la fracción molar promedio de aire presente en los poros de la membrana será el parámetro que controle la transferencia de masa.

Como las presiones de vapor de las interfases líquido-vapor en la membrana no se pueden medir directamente, es conveniente expresar la ecuación anterior en términos de temperaturas como

$$N = \sum_i C_i \left. \frac{dP_i}{dT} \right|_{T_m} (T_1 - T_2), \quad (4.1.3)$$

donde T_1 y T_2 corresponden a las temperaturas en las interfases. Esta ecuación es válida para disoluciones diluidas y Δt pequeñas.

Es evidente que para tener una descripción cuantitativa de los flujos de masa transportados a través de la membrana es necesario conocer las temperaturas y las composiciones en las interfases líquido-vapor, los cuales no coinciden con los respectivos parámetros en el seno de las disoluciones debido a la existencia de capas límites en las proximidades de la membrana. A estos fenómenos se les denomina polarizaciones de temperaturas y de concentraciones. Dado que los parámetros en las interfases líquido-vapor no pueden medirse directamente, es necesario obtenerlos resolviendo simultáneamente las ecuaciones que describen las transferencias de calor y de masa.

Aunque las polarizaciones de temperaturas y de concentraciones son descritos separadamente, existe un efecto combinado de los dos. Este efecto está limitado a la variación de las propiedades de las disoluciones en la superficie de la membrana. En las ecuaciones que expresan las transferencias de calor y de masa aparecen la viscosidad y la

densidad, y son estos parámetros los que se ven afectados por la existencia de los efectos combinados de la polarización de temperaturas y de la de concentraciones. Ésto se tiene en cuenta realizando los cálculos de forma iterativa.

Durante la exposición de la parte teórica se realizarán una serie de hipótesis y aproximaciones cuya bondad deberá ser comprobada con los experimentos.

Por último, ha sido necesario medir experimentalmente la conductividad térmica de las membranas pues dicho parámetro aparece en los modelos teóricos. Al final de este capítulo se propone un método para calcular la conductividad térmica de muestras muy delgadas a partir de la pendiente de la curva de la resistencia térmica de la membrana en función del número de membranas.

4.2 Polarización de temperaturas

En los procesos de destilación en membranas hay transferencia de masa y de calor simultáneamente y, por tanto, existe un flujo de entalpía. Para el cálculo de la composición del permeado por medio de las ecuaciones del equilibrio líquido-vapor es esencial conocer las temperaturas del alimento y del permeado en las interfases líquido-vapor dentro de la membrana. Estas temperaturas no son posibles medirlas experimentalmente, pero sí se pueden calcular aplicando la conservación del flujo de entalpía en los diferentes lados.

El flujo de entalpía total en un diferencial de espesor dz será igual al flujo de calor por conducción, $-k(dt/dz)$, más el flujo de entalpía debido a la difusión de las dos especies, $N_a C_{Pa}(t - t_0) + N_w C_{Pw}(t - t_0)$, donde t_0 es una temperatura de referencia [4]. En régimen estacionario, los elementos diferenciales del vector de flujo que entra y el que sale deben ser iguales y, por tanto, se cumple:

$$k \frac{d^2 t}{dz^2} - (N_a C_{Pa} + N_w C_{Pw}) \frac{dt}{dz} = 0. \quad (4.2.1)$$

A continuación vamos a particularizar el balance de entalpía para las dos modalidades de destilación en membranas estudiadas, y a partir de éste obtener una ecuación que nos permita determinar empíricamente los valores de los coeficientes de transferencia de masa a través de la membrana, C_i , y el coeficiente de transferencia de calor efectivo, h_{ef} , a partir de las medidas de flujo de masa del permeado, N , a distintas diferencias de temperaturas.

4.2.1 Con “gap” de aire

En la Fig. 4.2.1 se muestra un esquema del perfil de temperaturas que se establece en la destilación en membranas con “gap” de aire, en el cual se han representado las distintas regiones donde se va a aplicar la conservación de flujo de entalpía. t_F representa la temperatura en el seno de la disolución del alimento, t_P es la temperatura de la placa de condensación que se supone que es igual a la temperatura del permeado en condiciones estacionarias, t_1 corresponde a la temperatura de la interfase líquido-vapor en la superficie de la membrana, t_2 es la temperatura de la otra cara de la membrana y t_3 es la de condensación de los vapores en la interfase líquido-vapor, z_1 , z_2 , δ y d son los espesores de la capa límite en el lado caliente, de la película de condensado, de la membrana y de la capa de aire existente entre la membrana y el permeado, respectivamente.

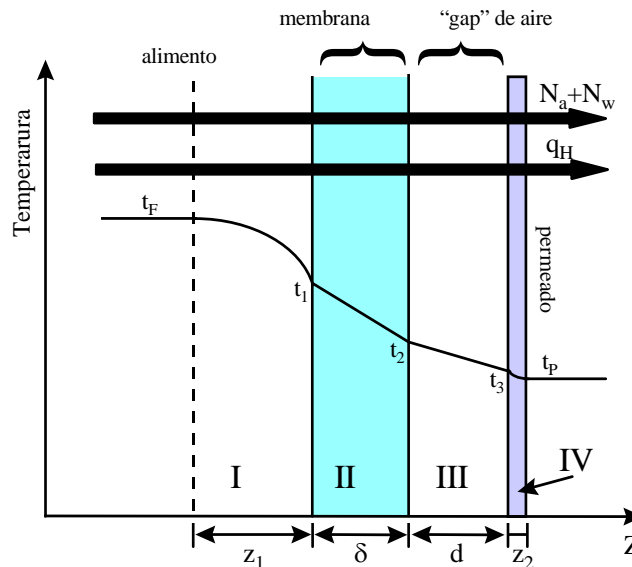


Fig. 4.2.1: Perfil de temperaturas en la modalidad de “gap” de aire. I, II, III y IV representan las regiones donde se calculan los flujos de entalpía. $N_a + N_w$ es el flujo de masa total y q_H es el flujo de entalpía.

Si se resuelve la ecuación (4.2.1) aplicando las condiciones de contorno en la región I que va desde la disolución adyacente a la membrana, cuya temperatura y concentración es igual a la del seno de la disolución, hasta la interfase líquido-vapor en la membrana se obtiene el perfil de distribución de temperaturas que viene dado por

$$t(z) = t_F + (t_1 - t_F) \frac{e^{C_{01} z/z_1} - 1}{e^{C_{01}} - 1}, \quad (4.2.2)$$

donde C_{01} es la corrección de Ackerman para la transferencia de masa [4] definida como

$$C_{01} = \frac{N_a C_{PLa} + N_w C_{PLw}}{k_1} z_1. \quad (4.2.3)$$

En esta región el flujo de entalpía total es suma del flujo de calor por conducción más el flujo de entalpía debido a la transferencia de masa. Se supone que la mezcla es ideal y, por tanto, no hay entalpía de mezcla. El flujo de calor por conducción será

$$q_c = -k \cdot t'(0) = h_1 (t_F - t_1) \frac{C_{01}}{e^{C_{01}} - 1}. \quad (4.2.4)$$

Evidentemente, la presencia de un transporte de materia puede hacer crecer o disminuir la velocidad de transferencia de calor por conducción dependiendo de la dirección de transferencia de masa. Si el flujo total de masa es pequeño, se puede calcular el flujo de calor por conducción haciendo una aproximación de segundo orden en la exponencial y sumándole el flujo de entalpía de difusión se obtiene el flujo de entalpía total en la región I como

$$q_H|_I = q_c + (N_a C_{PLa} + N_w C_{PLw})(t_F - t_0) = h_1 (t_F - t_1) + (N_a C_{PLa} + N_w C_{PLw}) \left(\frac{t_F + t_1}{2} - t_0 \right), \quad (4.2.5)$$

donde h_1 es el coeficiente de transferencia de calor en la capa límite y se define como la razón entre la conductividad térmica de la capa y su espesor, $h_1 \equiv k_1/z_1$.

Se puede escribir una ecuación análoga para el perfil de temperaturas en la región IV ya que, también en este caso, el flujo de entalpía es suma del flujo de calor por conducción más el de entalpía por la transferencia de masa del permeado desde la condensación hasta la superficie fría y, por tanto, podemos expresar el flujo de entalpía total en la región IV como

$$q_H|_{IV} = h_2 (t_3 - t_P) + (N_a C_{PLa} + N_w C_{PLw}) \left(\frac{t_3 + t_P}{2} - t_0 \right), \quad (4.2.6)$$

donde h_2 corresponde al coeficiente de transferencia de calor para la condensación en película de la mezcla de vapores. Este coeficiente se calcula a partir de la teoría de Nusselt para la condensación en película de vapores puros, tal como se explica en la sección 4.2.1.1.

El flujo de entalpía total a través de la membrana (región II) va a ser igual a la entalpía debida al flujo de masa de los vapores permeados, suponiéndose que el aire se comporta como una película estancada, más el flujo de calor por conducción a través de la matriz polimérica y de la mezcla de aire y vapores en los poros de la membrana. Se supone que la membrana es ideal, es decir, una matriz más unos “agujeros” por donde pasan los vapores con tortuosidad igual a la unidad.

Como se produce un cambio de fase, hay que sumar a la entalpía debida a la convección de los vapores permeados la de evaporación. La suma de las dos entalpías se calcula como un valor promedio de la entalpía en t_1 y en t_2 y será igual a

$$\langle \Delta H \rangle = (N_a C_{PLa} + N_w C_{PLw})(t_1 - t_0) + (N_a C_{PVa} + N_w C_{PVw}) \left(\frac{t_2 - t_1}{2} \right) + N_a \lambda_a(t_1) + N_w \lambda_w(t_1). \quad (4.2.7)$$

Para calcular el término de conducción se supone que el aire está estancado y sólo interviene en la conductividad térmica de los poros. Pero, como existe un transporte de materia a través de los poros, éste influye en el flujo de calor por conducción. Si se hace un desarrollo en serie de la exponencial que aparece en la ecuación (4.2.4) y se toma la aproximación de segundo orden se obtiene para el flujo de calor por conducción en la región II la ecuación

$$q_c|_{II} = \frac{k_m}{\delta} (t_1 - t_2) - \frac{1}{2} (N_a C_{PVa} + N_w C_{PVw}) (t_1 - t_2), \quad (4.2.8)$$

donde k_m es la conductividad térmica de la membrana que será la suma de la conductividad térmica de la mezcla de aire y vapores de agua y de alcohol en los poros de la membrana más la de la matriz polimérica por sus respectivas fracciones de volumen

$$k_m = \varepsilon k_{poros} + (1 - \varepsilon) k_{matriz}, \quad (4.2.9)$$

y, por tanto, el flujo de entalpía total en la región II será

$$q_H|_{II} = \frac{k_m}{\delta} (t_1 - t_2) + N_a (C_{PLa} (t_1 - t_0) + \lambda_a (t_1) + C_{PVa} (t_2 - t_1)) + N_w (C_{PLw} (t_1 - t_0) + \lambda_w (t_1) + C_{PVw} (t_2 - t_1)). \quad (4.2.10)$$

Finalmente, si se aplica la conservación del flujo de entalpía para la región que va desde el otro lado de la membrana a la interfase líquido-vapor del condensado, análogamente al anterior, se obtiene para el flujo de calor por conducción la ecuación

$$q_c|_{III} = \frac{k_{gap}}{d} (t_2 - t_3) - \frac{1}{2} (N_a C_{PLa} + N_w C_{PLw}) (t_2 - t_3), \quad (4.2.11)$$

donde k_{gap} es la conductividad térmica de la mezcla de aire y vapores, de alcohol y de agua, y d es el espesor del “gap” de aire.

Y el flujo de entalpía total en la región III será

$$q_H|_{III} = \frac{k_{gap}}{d} (t_2 - t_3) + N_a (C_{PLa} (t_1 - t_0) + \lambda_a (t_1) + C_{PVa} (t_3 - t_1)) + N_w (C_{PLw} (t_1 - t_0) + \lambda_w (t_1) + C_{PVw} (t_3 - t_1)). \quad (4.2.12)$$

Igualando las ecuaciones (4.2.5), (4.2.6), (4.2.10) y (4.2.12) dos a dos se obtiene un sistema de tres ecuaciones de la forma

$$\begin{aligned} h_1(t_F - t_1) &= N_a \lambda_a + N_w \lambda_w + \frac{k_m}{\delta} (t_1 - t_2) - \left((N_a C_{PLa} + N_w C_{PLw}) \left(\frac{t_F - t_1}{2} \right) + (N_a C_{PVa} + N_w C_{PVw}) (t_1 - t_2) \right) \\ h_1(t_F - t_1) &= N_a \lambda_a + N_w \lambda_w + \frac{k_{gap}}{d} (t_2 - t_3) - \left((N_a C_{PLa} + N_w C_{PLw}) \left(\frac{t_F - t_1}{2} \right) + (N_a C_{PVa} + N_w C_{PVw}) (t_1 - t_3) \right) \\ h_1(t_F - t_1) &= h_2(t_3 - t_P) - (N_a C_{PLa} + N_w C_{PLw}) \left(\frac{t_F + t_1}{2} - \frac{t_3 + t_P}{2} \right). \end{aligned} \quad (4.2.13)$$

Si se supone que

$$(N_a C_{Pja} + N_w C_{Pjw}) \Delta t_b \ll N_a \lambda_a + N_w \lambda_w \quad (4.2.14)$$

y también que

$$(N_a C_{Pja} + N_w C_{Pjw}) \Delta t_b \ll h_i \Delta t_i, \quad (4.2.15)$$

donde j indica líquido o vapor, i se refiere a las capas límite (1 ó 2) y sus respectivas diferencias de temperaturas y Δt_b es la diferencia de temperaturas en el seno de las

disoluciones, podemos despreciar los términos negativos y el sistema de ecuaciones queda reducido a:

$$\begin{aligned} h_1(t_F - t_1) &= \frac{k_m}{\delta}(t_1 - t_2) + N_a \lambda_a + N_w \lambda_w \\ h_1(t_F - t_1) &= \frac{k_{gap}}{d}(t_2 - t_3) + N_a \lambda_a + N_w \lambda_w \\ h_1(t_F - t_1) &= h_2(t_3 - t_p). \end{aligned} \quad (4.2.16)$$

En nuestro caso, estas aproximaciones (ecs. (4.2.14) y (4.2.15)) son razonables ya que el flujo de masa a través de la membrana es relativamente bajo y, por tanto, el término de convección es despreciable frente al de conducción. Franken [5] estima que sólo el 4% del calor total transferido a través de la membrana es debido al término de convección.

Si se resuelve este sistema de ecuaciones teniendo en cuenta la ecuación (4.1.3), se puede obtener una ecuación que relaciona los flujos de masa medidos con la diferencia de temperaturas en el seno de las disoluciones de la forma

$$\frac{(t_F - t_p)}{N_a \lambda_a + N_w \lambda_w} = \left(1 + \frac{(k/\delta)_{ef}}{h_{ef}} \right) \frac{1}{\left(\lambda_a C_a \frac{dP_a}{dT} \Big|_{T_m} + \lambda_w C_w \frac{dP_w}{dT} \Big|_{T_m} \right)} + \frac{1}{h_{ef}}, \quad (4.2.17)$$

donde se han definido los coeficientes de transferencia de calor efectivos $(k/\delta)_{ef}$ y h_{ef} como

$$\frac{1}{(k/\delta)_{ef}} = \frac{1}{(k_m/\delta)} + \frac{1}{(k_{gap}/d)} \quad (4.2.18)$$

$$\frac{1}{h_{ef}} = \frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2}. \quad (4.2.19)$$

Esta ecuación ha sido obtenida por primera vez para la destilación en membranas con “gap” de aire cuando el flujo total transportado es suma de los flujos transportados de dos especies. Si se define el valor promedio del coeficiente de transferencia de masa a través de la membrana como

$$\langle C \rangle \equiv \frac{\lambda_a C_a (dP_a/dT)_{T_m} + \lambda_w C_w (dP_w/dT)_{T_m}}{\lambda_a (dP_a/dT)_{T_m} + \lambda_w (dP_w/dT)_{T_m}}, \quad (4.2.20)$$

la ecuación (4.2.17) se puede reescribir como

$$\frac{(t_F - t_P)}{N_a \lambda_a + N_w \lambda_w} = \left(1 + \frac{(k/\delta)_{ef}}{h_{ef}} \right) \frac{1}{\left(\lambda_a \frac{dP_a}{dT} \Big|_{T_m} + \lambda_w \frac{dP_w}{dT} \Big|_{T_m} \right)} + \frac{1}{h_{ef}}. \quad (4.2.21)$$

Si se representa $\frac{(t_F - t_P)}{N_a \lambda_a + N_w \lambda_w}$ en función de $\frac{1}{(\lambda_a (dP_a/dT)_{T_m} + \lambda_w (dP_w/dT)_{T_m})}$ y se

ajustan todos los puntos experimentales a una recta, se puede calcular $1/h_{ef}$ a partir de la ordenada y con éste usando la pendiente de la recta se puede determinar $\langle C \rangle$.

Otra posibilidad es suponer que se cumple la ley de Graham de la difusión. Si se aplica dicha ley para sistemas multicomponentes [1] particularizándola para el caso de dos vapores (agua y alcohol) que se difunden en una tercera especie (aire) que se considera estancada ($N_g^D = 0$) queda

$$\sum_i M_i^{1/2} N_i^D = 0, \quad (4.2.22)$$

$$-\frac{N_a^D}{N_w^D} = \left(\frac{M_w}{M_a} \right)^{1/2}. \quad (4.2.23)$$

Por otro lado, si se supone que la presión total del sistema es fija y que el gradiente de la presión parcial del aire es despreciable frente al del agua y del alcohol, entonces

$$\Delta p_w = -\Delta p_a, \quad (4.2.24)$$

y teniendo en cuenta la relación entre los flujos molares de cada especie y su diferencia de presiones de vapor entre las interfases líquido-vapor, análogamente a la ecuación (4.1.2), se pueden relacionar los flujos molares de difusión con los coeficientes de transferencia de masa a través de la membrana, si sólo se considera difusión, de la forma

$$\frac{N_w^D}{N_a^D} = -\frac{C_w^D M_w}{C_a^D M_a}, \quad (4.2.25)$$

donde C_i^D son los coeficientes de transferencia de masa a través de la membrana si sólo se considera el modelo de difusión en película estancada. Combinando las ecuaciones (4.2.23) y (4.2.25) se obtienen los coeficientes de transferencia de masa a través de la membrana en función de las masas molares de las especies que difunden

$$\frac{C_w^D}{C_a^D} = \left(\frac{M_w}{M_a} \right)^{1/2}. \quad (4.2.26)$$

La ley de Graham de la difusión es sólo aproximada pero su rango de validez no depende del recorrido libre medio de las moléculas en relación con el tamaño de poro.

Si se introduce la ec. (4.2.26) en la ec. (4.2.17) se obtiene una ecuación de la forma

$$\frac{(t_F - t_P)}{N_a \lambda_a + N_w \lambda_w} = \left(1 + \frac{(k/\delta)_{ef}}{h_{ef}} \right) \frac{1}{C_a \left(\lambda_a \frac{dP_a}{dT} \Big|_{T_m} + \left(\frac{M_w}{M_a} \right)^{1/2} \lambda_w \frac{dP_w}{dT} \Big|_{T_m} \right)} + \frac{1}{h_{ef}}, \quad (4.2.27)$$

y, por lo tanto, a partir del ajuste lineal de esta ecuación con los puntos experimentales se puede calcular los valores de los coeficientes de transferencia de masa en la membrana, C_a y C_w .

El coeficiente de polarización de temperaturas, τ , representa la fracción de fuerza térmica impulsora total que contribuye a la fuerza motriz de transferencia de masa e idealmente debe ser próximo a la unidad. La comprensión del fenómeno de polarización es necesaria tanto en el análisis de los datos experimentales en destilación a través de la membrana como en el diseño y construcción del equipo. El coeficiente de polarización de temperaturas en “gap” de aire es

$$\tau = \frac{(t_1 - t_3)}{(t_F - t_P)} = \frac{1}{1 + \frac{(k/\delta)_{ef}}{h_{ef}} + \frac{\left(\lambda_a C_a \left(\frac{dP_a}{dT} \right) \Big|_{T_m} + \lambda_w C_w \left(\frac{dP_w}{dT} \right) \Big|_{T_m} \right)}{h_{ef}}}. \quad (4.2.28)$$

Las temperaturas en las interfases líquido-vapor, que para el caso de “gap” de aire corresponden a t_1 y t_3 , y la temperatura en el lado de la membrana en contacto con el “gap” de aire, t_2 , se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones (4.2.16) y sus valores son

$$t_1 = \frac{t_F \left(\frac{1}{(k/\delta)_{ef}} + \frac{1}{h_2} \right) + \frac{t_P}{h_1} - \frac{1}{h_1} \frac{1}{(k/\delta)_{ef}} (N_a \lambda_a + N_w \lambda_w)}{\frac{1}{(k/\delta)_{ef}} + \frac{1}{h_{ef}}} \quad (4.2.29)$$

$$t_2 = \frac{t_F \left(\frac{1}{(k_{gap}/d)} + \frac{1}{h_2} \right) + t_P \left(\frac{1}{(k_m/\delta)} + \frac{1}{h_1} \right) + \left(\frac{1}{h_2 (k_m/\delta)} - \frac{1}{h_1 (k_{gap}/d)} \right) (N_a \lambda_a + N_w \lambda_w)}{\frac{1}{(k/\delta)_{ef}} + \frac{1}{h_{ef}}} \quad (4.2.30)$$

$$t_3 = \frac{t_P \left(\frac{1}{(k/\delta)_{ef}} + \frac{1}{h_1} \right) + \frac{t_F}{h_2} + \frac{1}{h_2} \frac{1}{(k/\delta)_{ef}} (N_a \lambda_a + N_w \lambda_w)}{\frac{1}{(k/\delta)_{ef}} + \frac{1}{h_{ef}}} . \quad (4.2.31)$$

Por tanto, conocidos los coeficientes de transferencia de calor h_1 y h_2 se pueden calcular las temperaturas en las interfases y si se conoce la composición en dichas interfases se pueden determinar las presiones de vapor responsables de la transferencia de masa.

Por último, hay que recordar que este desarrollo teórico es válido sólo para condiciones estacionarias donde la composición y temperatura cambian sólo en función de la posición z . En nuestros experimentos la temperatura permanecía constante en el tiempo, pero la composición variaba a lo largo del tiempo, si bien eran cambios muy pequeños por lo que se considerará un valor promedio para la composición en el seno de las disoluciones a lo largo del experimento.

4.2.1.1 Coeficiente de transferencia de calor para la condensación en película de una mezcla de vapores

Nusselt fue el primero en deducir las ecuaciones básicas de la velocidad de transmisión de calor para la condensación en película. Las ecuaciones de Nusselt se basan en la suposición de que el vapor y el líquido están en equilibrio termodinámico en el límite exterior de la capa de líquido condensado, de forma que la única resistencia al flujo de calor es la que ofrece la capa de condensado que desciende con flujo laminar bajo la acción de la gravedad. También admite que las temperaturas de la pared y del vapor son

constantes. De esta teoría se obtiene que el coeficiente de transferencia de calor para la condensación en película de vapores puros viene dado por [6, 7]

$$h_2 = 1.47k \left(\frac{g\rho^2 L_z}{4\mu \dot{M}} \right)^{1/3}, \quad (4.2.32)$$

donde k , ρ y μ son la conductividad térmica, la densidad y la viscosidad del líquido condensado, g es la constante de la gravedad, L_z es la anchura de la película que, en nuestro caso, se supone igual a la anchura interior del marco de la célula y \dot{M} es la velocidad másica total de condensación (en kg/s) que corresponde a la masa de permeado por unidad de tiempo.

Cuando un vapor puro está en equilibrio con su líquido, ambos tienen la misma composición. Para una mezcla de vapores, algunos de los componentes son más volátiles que otros de modo que el vapor y el líquido, en el equilibrio, tienen diferente composición. Por tanto, cuando se tiene una mezcla de vapores el coeficiente de película difiere de la teoría de Nusselt ya que el primer líquido condensado es el de mayor punto de ebullición y las propiedades del condensado cambiarán a lo largo de la película [8, 9]. Para calcular el coeficiente de película sería necesario realizar tediosas integraciones de los cambios diferenciales de h debido a los cambios de las propiedades del líquido para cambios diferenciales en el área. Dada la dificultad de calcular el valor de h mediante un tratamiento riguroso Kern [10] propone que, para el caso de una mezcla binaria, se utilice la misma ecuación que para un vapor puro usando las propiedades promedio de la mezcla. Nosotros vamos a suponer que éstas corresponden a las propiedades promedio del permeado a lo largo del experimento.

La presencia de un gas no condensable hace disminuir la temperatura de la interfase líquido-vapor, disminuyendo así la diferencia de temperaturas entre la interfase y la placa de condensación [11]. Si esta diferencia de temperaturas se supone constante, la ecuación (4.2.32) es válida.

4.2.2 En contacto directo

El perfil de temperaturas para la destilación a través de membranas en contacto directo se muestra en la Fig. 4.2.2. En esta modalidad las disoluciones del alimento y del permeado están en contacto con las caras de la membrana y las temperaturas en las

interfases líquido-vapor son t_1 y t_2 . Las temperaturas del alimento y del permeado son t_F y t_P , respectivamente. z_1 y z_2 corresponden a los espesores de la capa límite en el alimento y en el permeado y δ es el espesor de la membrana. Las diferentes regiones donde se va a aplicar la conservación del flujo de entalpía en condiciones estacionarias son: la región I que va desde el seno del alimento a la interfase líquido-vapor en la membrana, la región II que va desde un lado de la membrana al otro y la región III que va desde la interfase líquido-vapor del otro lado de la membrana al seno de la disolución en el permeado.

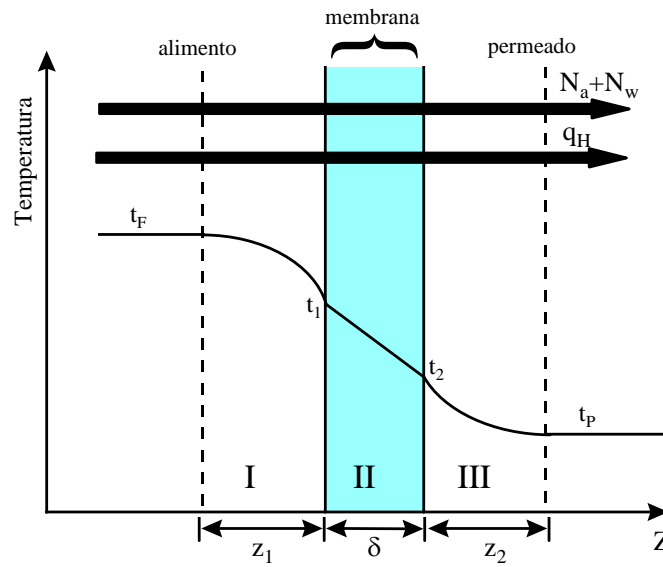


Fig. 4.2.2: Perfil de temperaturas para la modalidad en contacto directo. I, II y III representan las regiones donde se realiza el balance de entalpía. $N_a + N_w$ es el flujo de masa total y q_H es el flujo de entalpía.

El sistema de ecuaciones que resulta de la aplicación de la conservación del flujo de entalpía en las diferentes regiones es:

$$\begin{aligned}
 h_1(t_F - t_1) &= N_a \lambda_a + N_w \lambda_w + \frac{k_m}{\delta} (t_1 - t_2) - \left(\frac{1}{2} (N_a C_{PLa} + N_w C_{PLw}) (t_F - t_1) + (N_a C_{PVa} + N_w C_{PVw}) (t_1 - t_2) \right) \\
 h_1(t_F - t_1) &= h_2(t_2 - t_P) - (N_a C_{PLa} + N_w C_{PLw}) \left(\frac{t_F - t_1}{2} - \frac{t_2 + t_P}{2} \right).
 \end{aligned} \tag{4.2.33}$$

Si se hacen las mismas aproximaciones que en el caso de “gap” de aire se puede obtener, al resolver el sistema de ecuaciones, una relación parecida a la ecuación (4.2.17) para la destilación a través de membranas en contacto directo de la forma

$$\frac{(t_F - t_P)}{(N_a \lambda_a + N_w \lambda_w)} = \left(1 + \frac{(k_m/\delta)}{h_{ef}} \right) \frac{1}{\left(\lambda_a C_a (dP_a/dT) \Big|_{T_m} + \lambda_w C_w (dP_w/dT) \Big|_{T_m} \right)} + \frac{1}{h_{ef}}. \quad (4.2.34)$$

Esta ecuación es similar a la obtenida por Schofield et al. [3] para el caso de agua si se eliminan los términos que corresponden al alcohol.

Si se considera el valor promedio del coeficiente de transferencia de masa, $\langle C \rangle$, análogo al caso de “gap” de aire (ecuación (4.2.20)) se puede reescribir la ecuación anterior como

$$\frac{(t_F - t_P)}{(N_a \lambda_a + N_w \lambda_w)} = \left(1 + \frac{(k_m/\delta)}{h_{ef}} \right) \frac{1}{\langle C \rangle \left(\lambda_a (dP_a/dT) \Big|_{T_m} + \lambda_w (dP_w/dT) \Big|_{T_m} \right)} + \frac{1}{h_{ef}}, \quad (4.2.35)$$

o si se cumple la ley de Graham de la difusión queda

$$\frac{(t_F - t_P)}{(N_a \lambda_a + N_w \lambda_w)} = \left(1 + \frac{(k_m/\delta)}{h_{ef}} \right) \frac{1}{C_a \left(\lambda_a (dP_a/dT) \Big|_{T_m} + (M_w/M_a)^{1/2} \lambda_w (dP_w/dT) \Big|_{T_m} \right)} + \frac{1}{h_{ef}}, \quad (4.2.36)$$

por tanto, ajustando cualquiera de estas dos ecuaciones a una recta, se pueden determinar los valores del coeficiente de transferencia de calor efectivo, h_{ef} , y los coeficientes de transferencia de masa, bien el valor promedio, $\langle C \rangle$, o bien el de cada una de las especies, C_a y C_w .

Las temperaturas en las interfases líquido-vapor, que para el caso de contacto directo corresponden a t_1 y t_2 , se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones (4.2.32) y sus valores son

$$t_1 = \frac{t_F + \frac{k_m}{\delta} \left(\frac{t_F}{h_2} + \frac{t_P}{h_1} \right) - \frac{1}{h_1} (N_a \lambda_a + N_w \lambda_w)}{1 + \frac{k_m}{\delta} \left(\frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} \right)} \quad (4.2.37)$$

$$t_2 = \frac{t_P + \frac{k_m}{\delta} \left(\frac{t_F}{h_2} + \frac{t_P}{h_1} \right) + \frac{1}{h_2} (N_a \lambda_a + N_w \lambda_w)}{1 + \frac{k_m}{\delta} \left(\frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} \right)}. \quad (4.2.38)$$

Si las condiciones hidrodinámicas a ambos lados de la membrana son iguales, los coeficientes de transferencia de calor h_1 y h_2 pueden suponerse iguales a $h_1 = h_2 = h = 2h_{ef}$.

Finalmente, el coeficiente de polarización de temperaturas para la modalidad en contacto directo es

$$\tau = \frac{t_1 - t_2}{t_F - t_P} = \frac{1}{1 + \frac{k_m}{\delta} \frac{1}{h_{ef}} + \frac{1}{h_{ef}} \left(\lambda_a C_a \left(\frac{dP_a}{dT} \right) \Big|_{T_m} + \lambda_w C_w \left(\frac{dP_w}{dT} \right) \Big|_{T_m} \right)}. \quad (4.2.39)$$

4.3 Polarización de concentraciones

El efecto de polarización de concentraciones ha sido descrito por muchos autores, sobre todo en los procesos de ultrafiltración y ósmosis inversa, para disoluciones de solutos no volátiles. En los procesos de pervaporación y destilación en membranas con disoluciones de solutos volátiles este efecto se suele despreciar. Sólo unos pocos investigadores tienen en cuenta dicho efecto [12-14].

Sean N_a y N_w los flujos molares ($\text{mol/m}^2\text{s}$) de alcohol y agua transportados a través de la membrana respectivamente. El perfil supuesto de concentraciones para las dos modalidades de destilación en membranas estudiados se esquematiza en la Fig. 4.3.1.

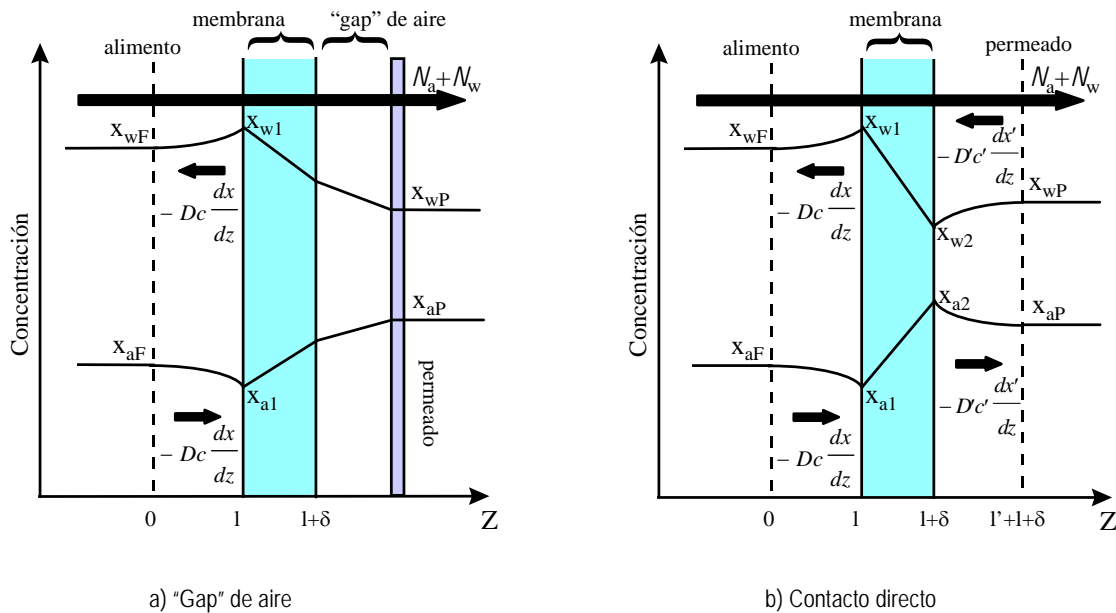


Fig. 4.3.1: Perfil de concentraciones para las modalidades con "gap" de aire (a) y en contacto directo (b). x es la fracción molar y los subíndices a , w , F y P indican alcohol, agua, alimento y permeado, 1 indica la interfase líquido-vapor en el lado de la membrana en contacto con el alimento y 2 con el permeado.

La polarización de concentraciones en el lado del permeado ocurre cuando la composición del seno de la disolución es diferente de la composición de los vapores permeados. Ésto ocurre en la destilación en membranas en contacto directo ya que la concentración del seno de la disolución del lado del permeado (inicialmente agua destilada) es diferente de los vapores permeados. Sin embargo, para la modalidad de “gap” de aire, si la condensación es total, la concentración del permeado que se recoge en la probeta es la de los vapores permeados en condiciones estacionarias.

4.3.1 Con “gap” de aire

En la Fig. 4.3.1 (a) se han dibujado los dos tipos de flujos que van a intervenir en la polarización de concentraciones; el flujo molar neto ($N_a + N_w$) que es constante, y el flujo molar difusivo ($-Dc(dx/dz)$) de cada especie que depende de la existencia de un gradiente de concentraciones.

En condiciones estacionarias, el flujo molar transportado en la capa límite para cada especie debe ser igual al flujo molar neto de esa especie que viene dado por la suma del flujo convectivo más el flujo difusivo de esa especie. Se supone que no existen flujos acoplados y, por tanto, el flujo molar neto total es $N = N_a + N_w$.

En una mezcla binaria el flujo molar difusivo de una especie con respecto a la velocidad molar promedio es igual al de la otra especie pero de sentido opuesto. Por tanto, aplicando la ley de Fick para el flujo molar difusivo, se pueden escribir para el lado del alimento las siguientes ecuaciones:

$$N_a = -Dc \frac{dx(z)}{dz} + (N_a + N_w)x(z) \quad (4.3.1)$$

$$N_w = Dc \frac{dx(z)}{dz} + (N_a + N_w)(1 - x(z)), \quad (4.3.2)$$

donde $x(z)$ es la fracción molar del alcohol, D es el coeficiente de difusión y c es la concentración molar total. Todos ellos evaluados en la capa límite, donde hay un flujo difusivo. Para mezclas líquidas, c y D varían con la composición. Sin embargo, normalmente, se suele tomar un valor promedio para estos dos valores ya que no suelen exceder del 10% [13].

Integrando estas ecuaciones e imponiendo las condiciones de contorno:

$$z = 0; \quad x = x_{aF}$$

$$z = l; \quad x = x_{a1}$$

se obtiene

$$N_a + N_w = \frac{Dc}{l} \ln \left(\frac{x_{a1} - (N_a / (N_a + N_w))}{x_{aF} - (N_a / (N_a + N_w))} \right), \quad (4.3.3)$$

donde $N_a / (N_a + N_w)$ es la fracción molar de alcohol transportado a través de la membrana en el permeado, que para el caso de “gap” de aire coincide con la concentración del permeado, x_{aP} , y la ecuación (4.3.3) se puede reescribir de la forma

$$N_a + N_w = \frac{Dc}{l} \ln \left(\frac{x_{a1} - x_{aP}}{x_{aF} - x_{aP}} \right), \quad (4.3.4)$$

obteniéndose así la concentración en la interfase líquido-vapor, x_{a1} .

Las concentraciones del alimento y del permeado, x_{aF} y x_{aP} , se toman como el valor promedio de todo el experimento ya que la variación a lo largo del experimento no es muy grande. Si esta aproximación es válida, las concentraciones sólo dependerán de la posición z y se podrán considerar condiciones estacionarias.

4.3.2 En contacto directo

La polarización de concentraciones en esta modalidad ocurre en el lado del alimento y en el del permeado, ya que a ambos lados de la membrana la composición en el seno de la disolución es diferente de la composición en las respectivas interfases líquido-vapor.

Para el lado del alimento la ecuación que rige la polarización de concentraciones es igual a la ecuación (4.3.3) obtenida para la destilación en membranas con “gap” de aire, pero en este caso, $N_a / (N_a + N_w)$ no coincide con la concentración en el permeado, x_{aP} , aunque sí es conocida a partir de los flujos molares experimentales.

Para el lado del permeado se pueden escribir unas ecuaciones análogas a las ecuaciones (4.3.1) y (4.3.2) de la forma

$$N_a = -D'c' \frac{dx'(z)}{dz} + (N_a + N_w)x'(z) \quad (4.3.5)$$

$$N_w = D'c' \frac{dx'(z)}{dz} + (N_a + N_w)(1 - x'(z)). \quad (4.3.6)$$

Integrando e imponiendo las condiciones de contorno:

$$z = l + \delta; \quad x' = x_{a2}$$

$$z = l' + l + \delta; \quad x' = x_{aP}$$

se obtiene

$$N_a + N_w = \frac{D'c'}{l'} \ln \left(\frac{x_{aP} - (N_a / (N_a + N_w))}{x_{a2} - (N_a / (N_a + N_w))} \right). \quad (4.3.7)$$

Las concentraciones del alimento y del permeado, x_{aF} y x_{aP} , en esta modalidad van a ser las concentraciones en el infinito, obtenidas a partir del ajuste de las curvas de la densidad en función de tiempo, que corresponderán a las concentraciones en condiciones estacionarias.

Aplicando las ecuaciones (4.3.3) y (4.3.7) podemos calcular las fracciones molares a ambos lados de la membrana si se conocen el coeficiente de difusión y el espesor para las capas límite. Se define $K \equiv (D/l)$ como el coeficiente de transferencia de masa en la capa límite. En nuestro caso este coeficiente se calcula mediante la analogía de Chilton-Colburn [15, 16]. Esta analogía permite deducir correlaciones de transferencia de materia a partir de las correlaciones de transferencia de calor, para condiciones límites equivalentes, con tan solo sustituir Nu por Sh y Pr por Sc :

$$Sh \cdot Sc^{-1/3} = Nu \cdot Pr^{-1/3}, \quad (4.3.8)$$

donde Sh es el número de Sherwood o el número de Nusselt para la transferencia de masa, Sc es el número de Schmidt, Nu es el número de Nusselt y Pr es el número de Prandtl, los cuales vienen dados por las siguientes expresiones:

$$Sh = \frac{K \cdot d_e}{D}, \quad (4.3.9)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D}, \quad (4.3.10)$$

$$Nu = \frac{h \cdot d_e}{k}, \quad (4.3.11)$$

$$Pr = \frac{C_p \cdot \mu}{k}, \quad (4.3.12)$$

donde K y h son los coeficientes de transferencia de masa y de calor respectivamente, d_e es el diámetro equivalente del marco de la célula por donde fluye la disolución, y D , μ , k , ρ y C_p son el coeficiente de difusión, la viscosidad, la conductividad térmica, la densidad y la capacidad calorífica específica de la disolución respectivamente, estimadas a la temperatura promedio de la capa límite.

4.4 Ecuaciones del flujo molar transportado para sistemas multicomponentes. Ecuaciones de Stefan-Maxwell

De acuerdo con la ecuación (4.1.1) el flujo molar total es suma de los flujos molares de tipo Knudsen, de difusión ordinaria y de tipo Poiseuille. Para los experimentos de destilación en membranas con “gap” de aire es razonable pensar que el flujo que va a predominar es el debido a la difusión a través de una película estancada [17]. Para los experimentos con la modalidad de contacto directo, como las membranas tienen un tamaño de poro del orden de μm , la resistencia de tipo Knudsen puede ser despreciable bajo las condiciones experimentales [18]. Por tanto, en este trabajo sólo vamos a tener en cuenta la difusión de dos especies (vapores de agua y de alcohol) a través de una tercera estancada (aire) para las dos modalidades de destilación en membrana estudiadas.

La presencia de la membrana puede afectar al flujo de difusión en película estancada ya que las moléculas se difunden sólo a través del volumen vacío de la membrana, por tanto, el área efectiva de difusión es igual al área total de la membrana por su porosidad, εA . Además, los poros de la membrana no son uniformes por lo que el camino de difusión va a ser igual al espesor de la membrana por su tortuosidad, $\delta\chi$.

Las ecuaciones generales de partida para los cálculos de difusión ordinaria en mezclas gaseosas de varios componentes son las ecuaciones de Stefan-Maxwell que para el caso unidimensional vienen dadas por [19]

$$\frac{dy_i}{dz} = \sum_{j=1}^n \frac{1}{cD_{ij}} (y_i N_j - y_j N_i), \quad (4.4.1)$$

donde y_i y N_i son las fracciones molares y los flujos molares de cada especie, respectivamente, D_{ij} son los coeficientes de difusión binaria de la pareja $i-j$ y c es la concentración molar total. Las ecuaciones de Stefan-Maxwell son un sistema de n ecuaciones de las cuales $n-1$ son independientes.

Si se escriben las ecuaciones de Stefan-Maxwell particularizándolas para el caso de dos vapores difundiendo en un tercer gas estancado ($N_g = 0$) en una región de espesor efectivo δ , a P y T constantes, el sistema de ecuaciones se reescribe como [20]

$$\begin{aligned} \frac{dy_a}{dz} &= \frac{1}{cD_{aw}} (y_a N_w - y_w N_a) - \frac{1}{cD_{ag}} (y_g N_a) \\ \frac{dy_g}{dz} &= \frac{1}{cD_{ag}} (y_g N_a) + \frac{1}{cD_{wg}} (y_g N_w) \end{aligned} \quad (4.4.2)$$

$$y_w = 1 - y_a - y_g,$$

donde las fracciones molares y_{i1} e y_{i2} permanecen constantes. Los subíndices a , w y g corresponden al alcohol, agua y aire, respectivamente. Para los coeficientes de difusión binarios se cumple que $D_{ij} = D_{ji}$.

Integrando las dos ecuaciones diferenciales y suponiendo mezcla de gases ideales se obtiene

$$\begin{aligned} y_{a2} &= \left(y_{a1} - \frac{N_a}{N_a + N_w} + \frac{N_a (1 - D_{aw}/D_{ag})}{N_a (1 - D_{aw}/D_{ag}) + N_w (1 - D_{aw}/D_{wg})} y_{g1} \right) \exp \left(\frac{RT}{P} \frac{\delta}{D_{aw}} (N_a + N_w) \right) - \\ &\quad - \left(\frac{N_a (1 - D_{aw}/D_{ag})}{N_a (1 - D_{aw}/D_{ag}) + N_w (1 - D_{aw}/D_{wg})} y_{g2} \right) + \frac{N_a}{N_a + N_w} \\ y_{g2} &= y_{g1} \exp \left(\frac{RT\delta}{P} \left(\frac{N_w}{D_{wg}} + \frac{N_a}{D_{ag}} \right) \right) \end{aligned} \quad (4.4.3)$$

$$y_{w2} = 1 - y_{a2} - y_{g2}.$$

(Estas ecuaciones son iguales a las obtenidas en [21] corrigiendo los errores tipográficos).

Los subíndices 1 y 2 del sistema de ecuaciones (4.4.3) corresponden a las fracciones molares de las distintas especies en las interfases de evaporación y de condensación, respectivamente. Para el caso de “gap” de aire, estos subíndices corresponden a 1 y 3 de la polarización de temperaturas, y para el caso de contacto directo corresponden a los subíndices 1 y 2.

Para el caso de destilación en membranas con “gap” de aire δ será la suma del camino efectivo de difusión en la membrana más el espesor efectivo del “gap”, tal como se definió en el apartado 2.5.5.1, el cual va a dominar sobre el de la membrana. Para la modalidad de contacto directo δ va a ser el espesor efectivo de difusión de la membrana.

Como la temperatura en los experimentos de destilación en membranas no es constante a lo largo del camino de difusión, se considerará ésta como el valor medio entre la temperatura de evaporación y la de condensación. Se considerará lo mismo para la presión.

Debido a la complejidad de este sistema de ecuaciones acopladas, es necesario estimar a priori los valores iniciales de los flujos molares transportados para poder resolver el sistema de ecuaciones. Si se utiliza la aproximación de Toor [22] que consiste en linealizar las ecuaciones de Stefan-Maxwell para una mezcla de tres gases, uno de ellos estancado, los flujos molares transportados de agua y alcohol se pueden escribir como

$$\begin{aligned} N_a &= \frac{D_{ag} P}{RT\delta} \phi'_g (\delta'_m y_{a1} - y_{a2}) \\ N_w &= \frac{D_{wg} P}{RT\delta} \phi'_g (\delta'_m y_{w1} - y_{w2}) \end{aligned} \quad (4.4.4)$$

siendo

$$\begin{aligned} \phi'_g &= \frac{\ln \frac{y_{g1}}{y_{g2}}}{(1 - y_{g2}) - \delta'_m (1 - y_{g1})}, \\ \delta'_m &= \left(\frac{y_{g2}}{y_{g1}} \right)^{\frac{D_m}{D_{aw}}} \end{aligned}$$

$$y \quad D_m = \frac{D_{ag} + D_{wg}}{2}.$$

Smith et al. [23] y Taylor et al. [24] han estudiado diferentes aproximaciones de las ecuaciones de Stefan-Maxwell para diferentes casos, siendo la aproximación de Toor la más adecuada para nuestro sistema ternario alcohol-agua-aire.

4.5 Conductividad térmica de las membranas

La conductividad térmica de los malos conductores se mide tradicionalmente por el método del disco de Lees. Las membranas se colocan entre el disco 2 y el 3, y la resistencia que calienta el dispositivo entre el disco 1 y el 2, tal como se mostró en la Fig. 2.6.2. Si e es el flujo de calor, por segundo y por unidad de área para una diferencia de temperaturas unidad, entre los discos y el medio ambiente, A_1 , A_2 y A_3 son las áreas de las superficies expuestas al ambiente de los discos, T_1 , T_2 y T_3 son las temperaturas de los discos respectivamente, y T_0 es la temperatura ambiente, entonces la velocidad de pérdida de calor en condiciones estacionarias será igual al suministro de calor por unidad de tiempo realizado por la resistencia de modo que [25]

$$VI = e \left[A_1(T_1 - T_0) + A_2(T_2 - T_0) + A_3(T_3 - T_0) \right], \quad (4.5.1)$$

donde V e I son la diferencia de potencial entre los extremos de la resistencia y la corriente que circula por ella, respectivamente.

Por otro lado, la pérdida de calor por unidad de tiempo desde el disco inferior será, en condiciones estacionarias, igual al flujo de calor por unidad de tiempo que atraviesa la muestra, es decir,

$$eA_3(T_3 - T_0) = kA \frac{(T_2 - T_3)}{\delta}, \quad (4.5.2)$$

donde k es la conductividad térmica de la muestra, A es el área transversal al flujo de calor de la muestra y δ su espesor. Si se sustituye el valor de e obtenido en la ecuación (4.5.1) se obtiene el valor de k .

No se ha tenido en cuenta la pérdida de calor por los laterales de la muestra pero si se supone que la muestra tiene una emisividad e_m y se suma a la del disco, haciendo un pequeño cálculo, se comprueba que para que las pérdidas de calor por los laterales de la muestra influyan en el cálculo e_m tienen que ser del orden de $300 \text{ W/m}^2\text{K}$ para el caso más desfavorable. Sabiendo que la emisividad del cobre es alrededor de $7 \text{ W/m}^2\text{K}$ se puede afirmar que la aproximación es válida para nuestro caso.

Dado el pequeño espesor de las membranas se optó por medir la conductividad térmica de varias membranas, apilándolas, y calcular k en función del número de membranas. Para ello se definió la resistencia térmica de la membrana como la razón entre la diferencia de temperaturas y el flujo de calor, es decir,

$$R^T = \frac{(T_2 - T_3)}{\Phi} = \frac{(T_2 - T_3)}{eA_3(T_3 - T_0)} = \frac{\delta}{Ak}. \quad (4.5.3)$$

Cuando se colocan dos membranas, el flujo de calor en el régimen estacionario será igual para las dos membranas, por tanto,

$$\Phi_2 = (eA_3(T_3 - T_0))_2 = \frac{k'A'(T_2 - T_i)}{\delta'} = \frac{k''A''(T_i - T_3)}{\delta''} = \frac{(T_2 - T_3)}{\frac{\delta'}{k'A'} + \frac{\delta''}{k''A''}}, \quad (4.5.4)$$

donde T_i es la temperatura entre las dos membranas. Si son muestras de la misma membrana y tienen la misma área, generalizando para n membranas se obtiene

$$R_n^T = \frac{(T_2 - T_3)_n}{(eA_3(T_3 - T_0))_n} = \frac{n\delta}{kA}. \quad (4.5.5)$$

Si se representa R_n en función del número de membranas se puede determinar el valor de la conductividad térmica a través de la pendiente. Si se tienen en cuenta las capas de aire entre las membranas y los discos [26], y se supone que el espesor y la conductividad térmica del aire son las mismas, haciendo un cálculo análogo al anterior se obtiene que

$$R_n^T = \frac{n\delta}{kA} + \frac{\delta_g}{k_g A}, \quad (4.5.6)$$

donde δ_g y k_g son el espesor y la conductividad térmica de las capas de aire, respectivamente. Ésto es válido si se desprecian las capas de aire entre las membranas.

También habría que tener en cuenta un término debido a la posible inhomogeneidad térmica entre la membrana y los discos que se incluiría en el segundo término de la ecuación (4.5.6), siendo este término independiente del número de membranas. En este caso el valor de la conductividad térmica de la membrana se obtendría a partir de la pendiente de la resistencia térmica en función del número de membranas.

4.6 Lista de símbolos

A	área (m^2)	q_C	flujo de calor ($\text{J}/\text{m}^2\cdot\text{s}$)
c_p	capacidad calorífica ($\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$)	q_H	flujo de entalpía ($\text{J}/\text{m}^2\cdot\text{s}$)
C	coeficiente de transferencia de masa a través de la membrana ($\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$)	r	radio de poro (μm)
d	espesor “gap” (m)	R	constante de los gases ideales ($\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$)
d_e	diámetro equivalente del marco de la célula (m)	R^T	Resistencia térmica de la membrana (K/W)
D	coeficiente de difusión (m^2/s)	Re	número de Reynolds
e	emisividad ($\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$)	Sc	número de Schmidt
h	coeficiente de transferencia de calor ($\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$)	Sh	número de Sherwood
k	conductividad térmica ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	t	temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
K	coeficiente de transferencia de masa (m/s)	T	temperatura (K)
l, l'	espesor capas límites (m)	x	fracción molar líquido
L_z	anchura de la película de condensado en “gap” de aire (m)	y	fracción molar gas
M	masa molar (kg/mol)	z	coordenada espacio
\dot{M}	velocidad másica total de condensación (kg/s)	χ	tortuosidad de la membrana
n	número de componentes, número de membranas	δ	espesor de la membrana (m)
N	flujo de masa ($\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$)	ε	porosidad de la membrana
N	flujo molar ($\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$)	Φ	flujo de calor a través de los discos de Lees (J/s)
Nu	número de Nusselt	γ_{ij}	coeficientes de actividad
p	presión parcial (Pa)	λ	entalpía de vaporización (J/kg)
P	presión total (Pa)	μ	viscosidad de la disolución ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
Pr	número de Prandtl	τ	coeficiente de polarización de temperaturas

Subíndices

<i>F</i>	alimento
<i>P</i>	permeado
<i>g</i>	aire
<i>a</i>	alcohol
<i>w</i>	agua
<i>m</i>	membrana

i, j componentes*L* líquido*V* vapor*Superíndices**D* difusión Knudsen o difusión ordinaria*V* flujo de Poiseuille

4.7 Bibliografía

- [1] E.A. Mason y A.P. Malinauskas; "Gas transport in porous media: the dusty-gas model"; *Ed. Elsevier* (1983) 22-42.
- [2] K.W. Lawson y D.R. Lloyd; "Review. Membrane distillation"; *J. of Membrane Sci.*, **124** (1997) 1-25.
- [3] R.W. Schofield, A.G. Fane y C.J.D. Fell; "Heat and mass transfer in membrane distillation"; *J. of Membrane Sci.*, **33** (1987) 299-313.
- [4] T.K. Sherwood, R.L. Pigford y C.R. Wilke; "Mass transfer" capítulo VII; *Ed. Mc Graw-Hill*, (1975) 257-261.
- [5] A.C.M. Franken; "Membrane distillation: a new approach using composite membranes" capítulo IV; *Tesis doctoral*, (1988) 68.
- [6] W.L. Cabe, J.C. Smith y P. Harriot; "Operaciones unitarias en Ingeniería Química" capítulo XIII; *Ed. Mc Graw-Hill*, (1994) 390-394.
- [7] R.B. Bird, W.E. Stewart y E.N. Lightfoot; "Fenómenos de transporte" capítulo XIII; *Ed. Reverté* (1982) 29-30.
- [8] E. Kent y R.L. Pigford; "Fractionation during condensation of vapor mixtures"; *AIChE Journal*, **2** (1956) 363-371.
- [9] A.P. Colburn y T.B. Drew; "The condensation of mixed vapors"; *Trans. AIChE*, **33** (1937) 197-215.
- [10] D.Q. Kern; "Process heat transfer" capítulo XIII; *Ed. Mc Graw-Hill*, (1950) 318-331.
- [11] E.M. Sparrow y S.H. Lin; "Condensation heat transfer in the presence of a noncondensable gas"; *J. of Heat Transfer*, **8** (1964) 430-436.
- [12] R. Rautenbach y R. Albrecht; "On the behaviour of asymmetric membranes in pervaporation"; *J. of Membrane Sci.*, **19** (1984) 1-22.
- [13] X. Feng y R.Y.M. Huang; "Concentration polarization in pervaporation separation processes"; *J. of Membrane Sci.*, **92** (1994) 201-208.
- [14] A.C.M. Franken; "Membrane distillation: a new approach using composite membranes" capítulo IV; *Tesis doctoral*, (1988) 70-71.
- [15] T.K. Sherwood, R.L. Pigford y C.R. Wilke; "Mass transfer" capítulo V; *Ed. Mc Graw-Hill*, (1975) 166-167.

-
- [16] W.J. Beek y K.M.K. Muttzall; "Transport phenomena" capítulo IV; *Ed. John Wiley & Sons*, (1975) 248-248.
- [17] S. Kimura, S. Nakao y S. Shimatani; "Transport phenomena in membrane distillation"; *J. of Membrane Sci.*, **33** (1987) 285-298.
- [18] K.W. Lawson y D.R. Lloyd; "Membrane distillation. II. Direct contact MD"; *J. of Membrane Sci.*, **120** (1996) 123-133.
- [19] R.B. Bird, W.E. Stewart y E.N. Lightfoot; "Fenómenos de transporte" capítulo XVIII; *Ed. Reverté* (1982) 11-20.
- [20] T.K. Sherwood, R.L. Pigford y C.R. Wilke; "Mass transfer" capítulo III; *Ed. Mc Graw-Hill*, (1975) 61-65.
- [21] C. Gostoli y G.C. Sarti; "Separation of liquid mixtures by membrane distillation"; *J. of Membrane Sci.*, **41** (1989) 211-224.
- [22] H.L. Toor; "Diffusion in three-component gas mixtures"; *AIChE Journal*, **3** (1957) 198-207.
- [23] L.W. Smith y R. Taylor; "Film models for multicomponent mass transfer: a statistical comparison"; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22** (1983) 97-104.
- [24] R. Taylor y D.R. Webb; "Film models for multicomponent mass transfer: computational methods: the exact solution of the Maxwell-Stefan equations"; *Computers and Chemical Engineering*, **5** (1981) 61-73.
- [25] A.M. Collien y D.J. Powney; "Propiedades mecánicas y térmicas de los materiales"; *Reverté* (1977).
- [26] C. Williamson; "Fich's thermal conductivity apparatus"; *Am. J. Phys.*, **23** (1955) 471.

Capítulo 5

Resultados experimentales

5.1 Introducción

En el capítulo anterior se han desarrollado modelos, hipótesis y aproximaciones, para intentar explicar los fenómenos de transporte que tienen lugar en los procesos de destilación en membranas. En esos modelos se combinan los efectos de la polarización de temperaturas y de la polarización de concentraciones. En este capítulo se presentan los experimentos realizados en destilación con membranas, que en un capítulo posterior se interpretarán con ayuda de los modelos de transporte.

Los experimentos realizados están divididos en tres bloques: dos grandes bloques, que corresponden a las medidas llevadas a cabo en procesos de destilación en membranas con “gap” de aire y en contacto directo, y un tercer bloque donde se exponen los valores de la conductividad térmica de la membrana, pues para aplicar los modelos teóricos ha sido necesario medir experimentalmente la conductividad térmica de las membranas, ya que en la literatura consultada [1-5] sus valores variaban mucho entre unos autores y otros, e incluso para algunas de las membranas utilizadas en este trabajo no se encontró este dato.

5.2 Medidas con “gap” de aire

Se ha estudiado, en los procesos de destilación en membranas con “gap” de aire, el flujo de volumen (o el de masa) en el lado del alimento y en el lado del permeado en función de las variables características del sistema: temperatura media, diferencia de temperaturas, velocidad de paso de la disolución tangencialmente a la membrana, espesor del “gap” de aire, concentración y tipo de alcohol, y material y tamaño de poro de la membrana. Además, se ha estudiado la evolución temporal de las densidades, en el alimento y en el permeado, y la selectividad o factor de separación de la membrana.

En cada experimento se midieron las variaciones, en función del tiempo, de los volúmenes del depósito donde estaba el alimento y de la probeta donde caía por gravedad el permeado, así como las densidades de ambas disoluciones. La duración de cada experimento varió, dependiendo de los parámetros del proceso, desde 2 horas hasta 11 horas, durante las cuáles se hicieron al menos nueve tomas de datos.

Los volúmenes iniciales del alimento también cambiaron, según las condiciones del experimento, desde 1 litro hasta 3 litros, manteniéndose el mismo volumen inicial para cada serie de medidas.

Los flujos de volumen, en $\text{l/m}^2\text{h}$, se calcularon a partir de las pendientes de las curvas de la variación temporal del volumen del alimento o del permeado, divididas por el área de la membrana, y los flujos de masa, en $\text{kg/m}^2\text{h}$, se determinaron a partir de la pendiente de las curvas de la masa transportada a través de la membrana (obtenida multiplicando el volumen de líquido por su densidad en cada instante) en función del tiempo, tanto para el alimento como para el permeado, por unidad de área de la membrana. Todas las curvas de los volúmenes, o de las masas, en función del tiempo se ajustaron a una recta, cuyos coeficientes de determinación, r^2 , fueron iguales o superiores a 0.9995 para al menos 9 puntos, en todos los casos estudiados.

Se ha observado, en los procesos de destilación en membranas con “gap” de aire estudiados, una dependencia lineal entre la densidad y el tiempo, tanto para el alimento como para el permeado. En las Figs. 5.2.1 y 5.2.2, se muestran algunos ejemplos de las curvas de la densidad en función del tiempo para diferentes concentraciones iniciales de alcohol. Este comportamiento lineal aparece en todas las medidas con “gap” de aire realizadas, independientemente del parámetro del sistema que se variase. En todas estas medidas, la densidad del alimento corresponde a la densidad en el depósito donde está la

disolución que circula a través de la célula, mientras que la densidad del permeado corresponde a la del fluido condensado en la placa fría en cada momento. En cada toma de datos se recogía una muestra, de 1.5 ml de volumen, del depósito del alimento y otra muestra, de 1.2 ml de volumen, del tubo de silicona por donde caía el condensado de las placas. Como muestran las Figs. 5.2.1 y 5.2.2, tanto en el lado del alimento como en el del permeado, la densidad crece con el tiempo, es decir, la concentración de alcohol disminuye. Hay que resaltar que la densidad del alimento es la del volumen global, mientras que la densidad del permeado es la del condensado en ese instante, por tanto cada punto nos da el factor de separación, para cada concentración del lado del alimento.

Además, se observa que la diferencia entre las densidades del alimento y del permeado crece conforme aumenta la concentración inicial de alcohol en las disoluciones acuosas. También aumenta la pendiente de las curvas de la densidad en función del tiempo al aumentar la concentración inicial de alcohol, siendo las pendientes de las densidades del permeado mayores que las del alimento, en todos los casos estudiados.

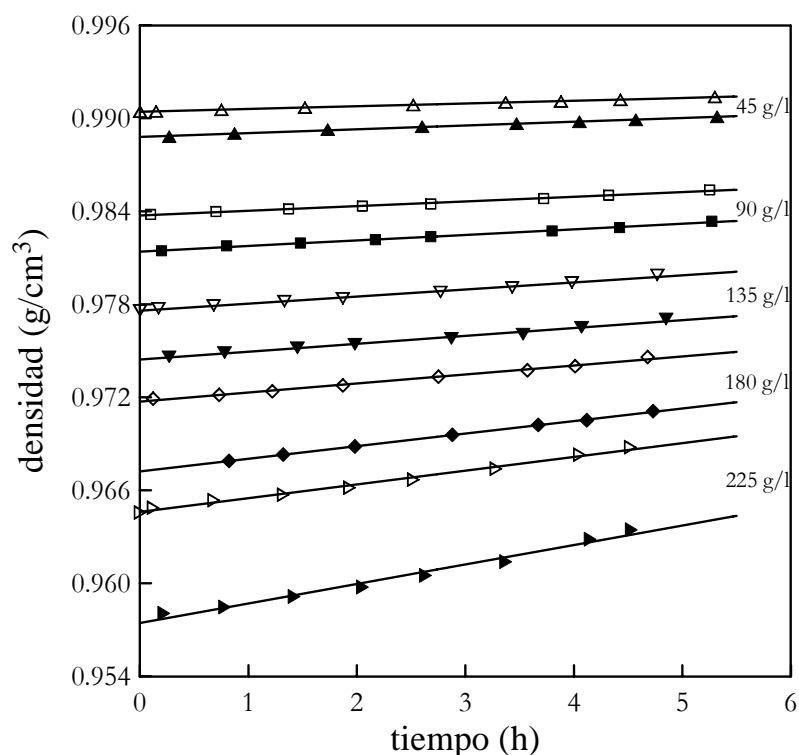


Fig. 5.2.1: Densidad, en función del tiempo, del alimento (\triangle , ∇ , \square y \diamond) y del permeado (\blacktriangle , \blacktriangledown , \blacksquare , \blacklozenge), para diferentes concentraciones de isopropanol. Membrana PTFE45, $t_m=27.5^\circ\text{C}$, $\Delta t=5^\circ\text{C}$ y velocidad de paso = 1.6 cm/s.

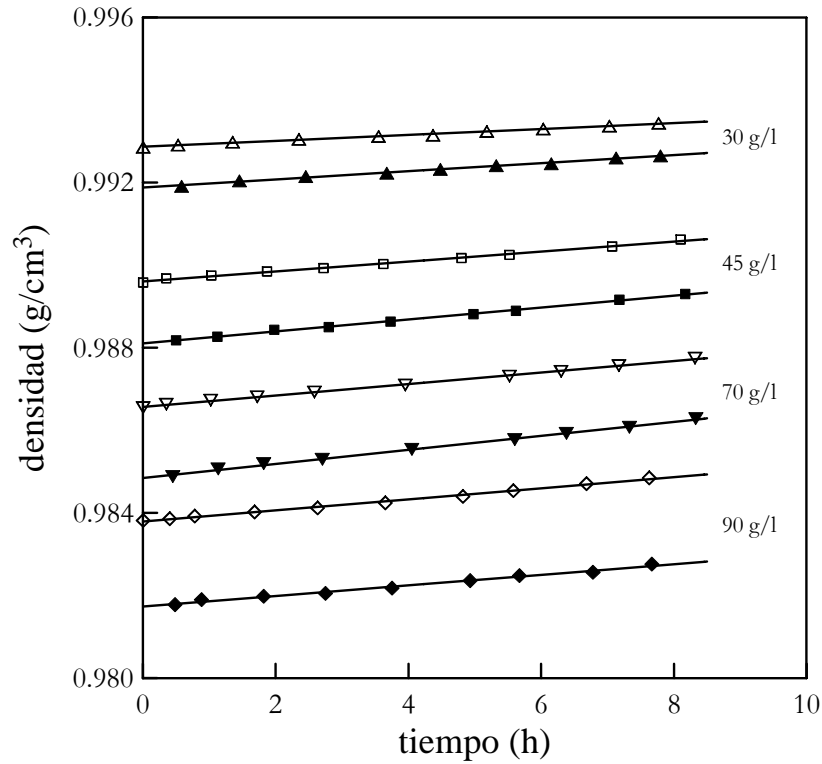


Fig. 5.2.2: Densidad, en función del tiempo, del alimento (\triangle , ∇ , \square y \diamond) y del permeado (\blacktriangle , \blacktriangledown , \blacksquare , \blacklozenge), para diferentes concentraciones de isopropanol. Membrana PVDF45, $t_m=27.5^\circ\text{C}$, $\Delta t=5^\circ\text{C}$ y velocidad de paso = 1.6 cm/s.

Un parámetro importante en este estudio van a ser estas pendientes de las curvas de la densidad en función del tiempo, para el lado del alimento y el del permeado, obtenidas mediante ajuste lineal. Estas pendientes dan una idea de la velocidad de dilución, dependiendo de las condiciones del experimento y, por tanto, es muy útil para predecir las concentraciones, en cada momento, del alimento y sobre todo del permeado sabiendo los parámetros característicos del proceso. Definimos, a partir de ahora, ρ^* como la pendiente de las curvas de la densidad en función del tiempo.

Se define el factor de separación o selectividad de la membrana, α , como la razón entre las fracciones en peso del alcohol y del agua en el alimento y en el permeado de la siguiente forma [6, 7]:

$$\alpha = \frac{(x_a/x_w)_P}{(x_a/x_w)_F} \quad (5.2.1)$$

donde x_a es la fracción en peso del alcohol, x_w es la fracción en peso del agua, y los subíndices P y F representan el lado del permeado y el del alimento, respectivamente.

Principalmente, estudiaremos el factor de separación en el momento inicial aunque, como se verá más adelante, éste varía con el tiempo.

5.2.1 Influencia de la temperatura media

Se ha estudiado la influencia de la temperatura media en el flujo de masa a través de la membrana. Se ha tomado la temperatura media como la media aritmética de la temperatura del lado caliente, medida en el marco de la célula, y la temperatura del lado frío, medida en las placas de condensación (ver Fig. 2.2.2).

Se realizó una primera serie de medidas, donde se mantuvo fija la diferencia de temperaturas a ambos lados de la membrana y se varió la temperatura media desde 20°C a 45°C, para las membranas PTFE20, PTFE45 y PTFS20, y desde 27.5°C a 52.5°C para la membrana PVDF22. Estas medidas se hicieron a una concentración inicial de alcohol isopropílico fija y para $\Delta t = 5, 10, 15$ y 20°C. En las Figs. 5.2.3 y 5.2.4 se muestran dos ejemplos de la influencia de la temperatura media en el flujo de masa a través de la membrana.

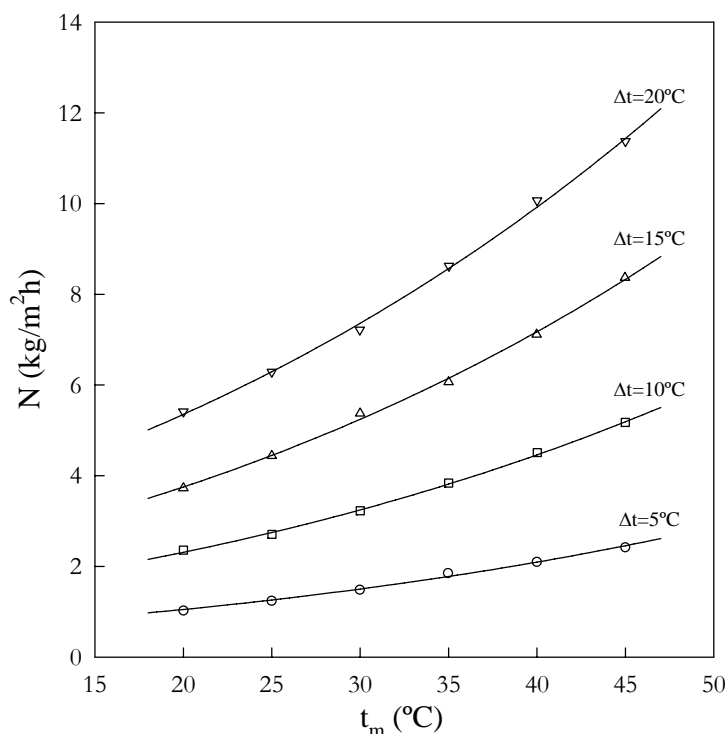


Fig. 5.2.3: Flujo de masa a través de la membrana en función de la temperatura media, para distintas diferencias de temperaturas. Membrana PTFS20, $C_0=120$ g/l de alcohol isopropílico en agua, velocidad de paso = 2.8 cm/s, "gap" de aire=1 junta de teflón de 1 mm. Con líneas continuas aparecen los ajustes a una función tipo Arrhenius.

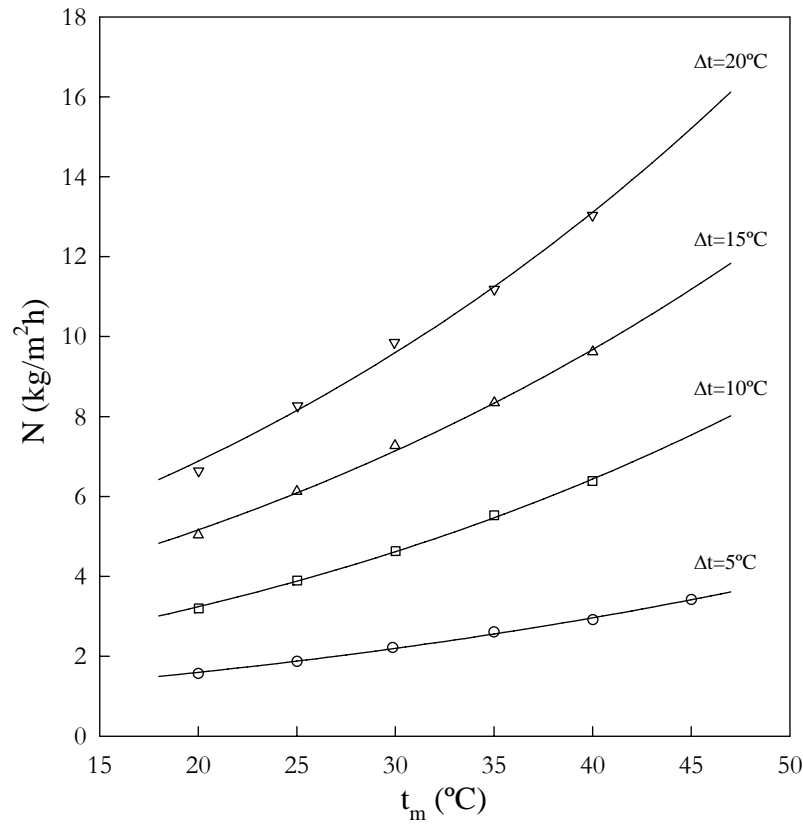


Fig. 5.2.4: Flujo de masa a través de la membrana en función de la temperatura media, para distintas diferencias de temperaturas. Membrana PTFE20, $C_0=60$ g/l de alcohol isopropílico en agua, velocidad de paso = 2.8 cm/s, “gap” de aire=1 junta de teflón de 1 mm. Con líneas continuas aparecen los ajustes a una función tipo Arrhenius.

Las curvas del flujo de masa en función de la temperatura media se han ajustado, satisfactoriamente, a una función tipo Arrhenius ($N \propto \exp(-B/T_m)$) donde T_m es la temperatura media en Kelvin [8-11]), y cuyos ajustes se han representado con línea continua en las Figs. 5.2.3 y 5.2.4, obteniéndose unos coeficientes de correlación superiores a 0.992 para al menos 5 puntos, en todos los casos estudiados. Se observa que el flujo de masa a través de la membrana crece al aumentar la diferencia de temperaturas y la temperatura media, así como al aumentar el tamaño de poro de la membrana, tal como se ve en las Tablas 5.2.1, 5.2.2 y 5.2.3, donde se muestran los flujos de masa en el lado del alimento y en el del permeado, además de las pendientes de las curvas de la densidad frente al tiempo, ρ^* , para las membranas PTFE20, PTFS20 y PTFE45.

Tabla 5.2.1: Flujos de masa y ρ^* para el alimento y el permeado. Membrana PTFS20. $Co = 120$ g/l de alcohol isopropílico en agua destilada. $V_{inicial} = 2$ litros. "Gap" de aire=1 junta de teflón de 1mm. Velocidad de paso = 2.8 cm/s. Entre paréntesis aparecen los errores estándares.

Δt (°C)	t_m (°C)	$N_{alimento}$ (kg/m ² h)	$N_{permeado}$ (kg/m ² h)	$\rho^* \times 10^5$ (g/cm ³ h)	$\rho^* \times 10^5$ (g/cm ³ h)
5	20.0	1.022 (± 0.008)	0.994 (± 0.003)	2.91 (± 0.11)	2.78 (± 0.11)
	25.0	1.241 (± 0.011)	1.208 (± 0.004)	3.66 (± 0.12)	3.92 (± 0.14)
	30.0	1.483 (± 0.004)	1.445 (± 0.005)	4.4 (± 0.2)	5.6 (± 0.2)
	35.0	1.851 (± 0.015)	1.803 (± 0.015)	6.0 (± 0.2)	6.9 (± 0.3)
	40.0	2.10 (± 0.02)	2.033 (± 0.011)	7.3 (± 0.3)	8.9 (± 0.6)
	45.0	2.42 (± 0.02)	2.341 (± 0.002)	8.39 (± 0.15)	10.8 (± 0.4)
10	20.0	2.355 (± 0.008)	2.328 (± 0.004)	10.2 (± 0.3)	13.0 (± 0.4)
	25.0	2.705 (± 0.008)	2.704 (± 0.004)	12.6 (± 0.3)	16.8 (± 0.7)
	30.0	3.225 (± 0.011)	3.217 (± 0.008)	15.7 (± 0.3)	20.0 (± 0.7)
	35.0	3.833 (± 0.015)	3.824 (± 0.008)	20.4 (± 0.4)	24.9 (± 0.4)
	40.0	4.504 (± 0.005)	4.474 (± 0.008)	24.0 (± 0.5)	28.7 (± 0.5)
	45.0	5.172 (± 0.011)	5.104 (± 0.008)	27.9 (± 1.0)	35.9 (± 0.8)
15	20.0	3.72 (± 0.02)	3.697 (± 0.011)	24.7 (± 0.4)	28.9 (± 0.5)
	25.0	4.435 (± 0.011)	4.001 (± 0.011)	30.2 (± 0.6)	36.9 (± 0.8)
	30.0	5.369 (± 0.011)	5.346 (± 0.011)	37.5 (± 1.1)	47.4 (± 1.5)
	35.0	6.064 (± 0.015)	6.046 (± 0.011)	43.1 (± 1.1)	58 (± 2)
	40.0	7.11 (± 0.05)	7.06 (± 0.05)	49.6 (± 1.3)	67 (± 2)
	45.0	8.36 (± 0.06)	8.27 (± 0.06)	57.7 (± 1.5)	84 (± 2)
20	20.0	5.413 (± 0.015)	5.361 (± 0.015)	49.9 (± 1.4)	61 (± 2)
	25.0	6.29 (± 0.02)	6.28 (± 0.02)	58 (± 2)	74 (± 2)
	30.0	7.22 (± 0.03)	7.21 (± 0.04)	64 (± 3)	85 (± 4)
	35.0	8.63 (± 0.04)	8.56 (± 0.03)	76 (± 3)	102 (± 5)
	40.0	10.07 (± 0.04)	10.03 (± 0.03)	86 (± 3)	121 (± 3)
	45.0	11.37 (± 0.03)	11.24 (± 0.02)	106 (± 4)	146 (± 3)

Tabla 5.2.2: Flujos de masa y ρ^* para el alimento y el permeado. Membrana PTFE20. $Co = 60$ g/l de alcohol isopropílico en agua destilada. $V_{inicial} = 2$ litros. "Gap" de aire=1 junta de teflón de 1mm. Velocidad de paso = 2.8 cm/s. Entre paréntesis aparecen los errores estándares.

Δt (°C)	t_m (°C)	$N_{alimento}$ (kg/m ² h)	$N_{permeado}$ (kg/m ² h)	$\rho^* \times 10^5$ (g/cm ³ h)	$\rho^* \times 10^5$ (g/cm ³ h)
5	20.0	1.569 (± 0.008)	1.534 (± 0.002)	4.60 (± 0.11)	6.25 (± 0.14)
	25.0	1.873 (± 0.003)	1.769 (± 0.003)	5.39 (± 0.06)	7.0 (± 0.3)
	29.9	2.218 (± 0.006)	1.996 (± 0.002)	5.78 (± 0.14)	7.8 (± 0.2)
	35.0	2.605 (± 0.011)	2.560 (± 0.008)	7.83 (± 0.08)	9.9 (± 0.2)
	40.0	2.916 (± 0.011)	2.871 (± 0.008)	8.66 (± 0.12)	11.0 (± 0.6)
	45.0	3.420 (± 0.008)	3.393 (± 0.004)	10.54 (± 0.11)	14.7 (± 0.4)

10	20.0	3.197 (± 0.008)	3.195 (± 0.003)	16.7 (± 0.3)	21.8 (± 0.5)
	25.0	3.894 (± 0.006)	3.906 (± 0.005)	20.9 (± 0.2)	28.2 (± 0.4)
	30.0	4.630 (± 0.008)	4.678 (± 0.005)	25.0 (± 0.6)	34.1 (± 1.0)
	35.0	5.530 (± 0.011)	5.558 (± 0.008)	30.3 (± 0.8)	40.7 (± 1.1)
	40.0	6.385 (± 0.015)	6.434 (± 0.004)	36.2 (± 1.1)	46.1 (± 1.2)
15	20.0	5.039 (± 0.011)	5.135 (± 0.008)	40.8 (± 1.0)	56 (± 2)
	25.0	6.122 (± 0.005)	6.250 (± 0.005)	48.1 (± 1.3)	65 (± 2)
	30.0	7.273 (± 0.015)	7.279 (± 0.008)	57 (± 2)	79 (± 2)
	35.0	8.34 (± 0.02)	8.355 (± 0.004)	65 (± 2)	95 (± 3)
	40.0	9.62 (± 0.03)	9.720 (± 0.015)	72 (± 2)	102 (± 3)
20	20.0	6.639 (± 0.011)	6.633 (± 0.011)	73 (± 2)	108 (± 2)
	25.0	8.269 (± 0.011)	8.263 (± 0.011)	81 (± 2)	121 (± 4)
	29.9	9.852 (± 0.015)	9.842 (± 0.011)	92 (± 2)	134 (± 4)
	35.0	11.19 (± 0.02)	10.972 (± 0.011)	99 (± 3)	150 (± 4)
	40.0	13.03 (± 0.03)	12.94 (± 0.02)	115 (± 3)	173 (± 5)

Tabla 5.2.3: Flujos de masa y ρ^* para el alimento y el permeado. Membrana PTFE45. $Co = 120$ g/l de alcohol isopropílico en agua destilada. $V_{inicial} = 2$ litros. “Gap” de aire=1 junta de teflón de 1mm. Velocidad de paso = 2.8 cm/s. Entre paréntesis aparecen los errores estándares.

Δt (°C)	t_m (°C)	$N_{alimento}$ (kg/m ² h)	$N_{permeado}$ (kg/m ² h)	$\rho^* \times 10^5$ (g/cm ³ h)	$\rho^* \times 10^5$ (g/cm ³ h)
5	25.0	2.247 (± 0.003)	2.223 (± 0.005)	9.03 (± 0.11)	10.5 (± 0.2)
	30.0	2.668 (± 0.015)	2.631 (± 0.011)	10.4 (± 0.2)	12.3 (± 0.3)
	35.0	3.192 (± 0.011)	3.194 (± 0.008)	13.3 (± 0.2)	16.8 (± 0.3)
	40.0	3.525 (± 0.011)	3.496 (± 0.015)	15.1 (± 0.3)	18.2 (± 0.3)
	45.0	4.070 (± 0.008)	4.056 (± 0.004)	18.8 (± 0.6)	23.4 (± 0.7)
10	25.0	4.722 (± 0.008)	4.688 (± 0.008)	36.3 (± 0.7)	50.2 (± 0.9)
	30.0	5.556 (± 0.008)	5.557 (± 0.006)	45.1 (± 1.5)	58 (± 2)
	35.0	6.384 (± 0.008)	6.398 (± 0.004)	56 (± 2)	72 (± 2)
	40.0	7.274 (± 0.015)	7.257 (± 0.015)	61 (± 2)	78 (± 2)
	45.0	8.069 (± 0.011)	8.037 (± 0.004)	69 (± 3)	90 (± 3)
15	25.0	7.340 (± 0.015)	7.474 (± 0.011)	81 (± 3)	101 (± 3)
	30.0	8.56 (± 0.02)	8.585 (± 0.011)	97 (± 4)	121 (± 5)
	35.0	9.97 (± 0.02)	10.06 (± 0.015)	109 (± 4)	138 (± 4)
	40.0	11.50 (± 0.03)	11.60 (± 0.02)	124 (± 4)	162 (± 4)
	45.0	12.36 (± 0.03)	12.17 (± 0.04)	132 (± 5)	176 (± 9)
20	25.0	10.02 (± 0.03)	9.98 (± 0.02)	127 (± 5)	168 (± 7)
	30.0	11.79 (± 0.03)	11.68 (± 0.02)	151 (± 5)	195 (± 8)
	35.0	13.66 (± 0.05)	13.58 (± 0.03)	182 (± 8)	239 (± 8)
	40.0	15.24 (± 0.05)	15.12 (± 0.04)	192 (± 9)	248 (± 10)
	45.0	17.20 (± 0.04)	17.24 (± 0.04)	216 (± 10)	287 (± 12)

Del estudio de los valores del flujo de masa a través de la membrana, se desprende que los flujos de masa medidos en el lado del alimento y los medidos en el lado del permeado son prácticamente iguales, salvo errores experimentales. Además, si nos fijamos en las pendientes de la densidad en función del tiempo, ρ^* , tanto para el permeado como para el alimento, vemos que dicha pendiente crece exponencialmente, en todos los casos, con la temperatura media, tal como se muestra en la Fig. 5.2.5 para un ejemplo concreto.

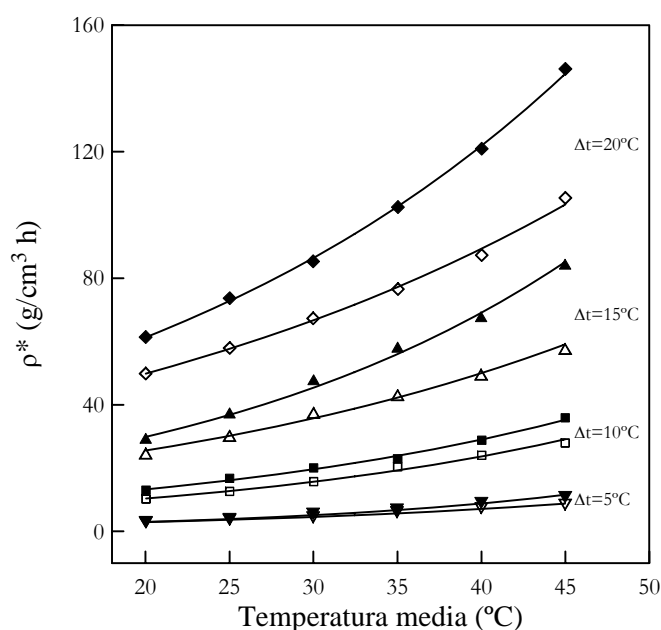


Fig. 5.2.5: ρ^* , del alimento (\triangle , ∇ , \square y \diamond) y del permeado (\blacktriangle , \blacktriangledown , \blacksquare , \blacklozenge), en función de la temperatura media para varias diferencias de temperaturas. Membrana PTFS20, disoluciones acuosas de alcohol isopropílico ($C_0=120$ g/l), "gap" de aire=1 junta de teflón de 1 mm, velocidad de paso=2.8 cm/s. Con líneas continuas aparecen los ajustes a una función exponencial.

En la Fig. 5.2.5 también se observa que la diferencia entre los valores de ρ^* , tanto para el alimento como para el permeado, crece conforme aumenta la temperatura media y la diferencia de temperaturas a ambos lados de la membrana, para todas las membranas estudiadas, siendo la diferencia de temperaturas el factor más importante.

Si se analizan los datos de las tablas anteriores se observa que, para el caso más favorable que corresponde a la membrana PTFE45 a una $t_m=45^\circ\text{C}$ y una $\Delta t=20^\circ\text{C}$, la disolución en el lado del alimento, que inicialmente tiene una concentración de 120 g/l de alcohol isopropílico en agua, llega a diluirse hasta una concentración de 65 g/l en 3 horas, obteniendo en el lado del permeado una concentración inicial de 180 g/l y a las 3 horas una concentración de 110 g/l.

El factor de separación inicial (cuando el tiempo es igual a cero) se ha calculado para las membranas de PTFE, a partir de las densidades iniciales determinadas del ajuste lineal, para todas las membranas y diferencias de temperaturas estudiadas. Los resultados, como se muestran en la Tabla 5.2.4, reflejan una independencia del factor de separación con la temperatura media, en el rango de temperaturas medido. Este comportamiento se repite para todas las membranas y diferencias de temperaturas empleadas en este trabajo.

Tabla 5.2.4: Factor de separación inicial para las membranas PTFE20, PTFE45 y PTFS20, para diferentes temperaturas medias y diferencias de temperaturas. Disoluciones acuosas de alcohol isopropílico a distintas concentraciones. Velocidad de paso = 2.8 cm/s, “gap” de aire = 1 junta de teflón de 1 mm, $V_{inicial} = 2.0$ l.

Membrana PTFE20 / $C_0 = 60$ g/l de isopropanol en agua				
t_m (°C)	$\Delta t = 5^\circ\text{C}$	$\Delta t = 10^\circ\text{C}$	$\Delta t = 15^\circ\text{C}$	$\Delta t = 20^\circ\text{C}$
20.0	1.21	1.39	1.55	1.66
25.0	1.21	1.39	1.53	1.69
30.0	1.18	1.38	1.52	1.64
35.0	1.20	1.36	1.54	1.63
40.0	1.18	1.35	1.50	1.63

Membrana PTFS20 / $C_0 = 120$ g/l de isopropanol en agua				
t_m (°C)	$\Delta t = 5^\circ\text{C}$	$\Delta t = 10^\circ\text{C}$	$\Delta t = 15^\circ\text{C}$	$\Delta t = 20^\circ\text{C}$
20.0	1.10	1.20	1.28	1.36
25.0	1.10	1.20	1.28	1.35
30.0	1.10	1.21	1.30	1.34
35.0	1.10	1.20	1.28	1.37
40.0	1.10	1.19	1.28	1.35
45.0	1.11	1.20	1.29	1.37

Membrana PTFE45 / $C_0 = 120$ g/l de isopropanol en agua				
t_m (°C)	$\Delta t = 5^\circ\text{C}$	$\Delta t = 10^\circ\text{C}$	$\Delta t = 15^\circ\text{C}$	$\Delta t = 20^\circ\text{C}$
25.0	1.16	1.34	1.40	1.48
30.0	1.16	1.31	1.39	1.47
35.0	1.15	1.32	1.39	1.48
40.0	1.16	1.31	1.40	1.46
45.0	1.16	1.32	1.41	1.48

También se estudió la influencia de la temperatura media en el flujo de masa para distintas concentraciones iniciales de alcohol isopropílico en agua, con la membrana

PVDF22 y una diferencia de temperaturas de 5°C, tal como se muestra en la Fig. 5.2.6, donde se observa que los flujos de masa aumentan con la temperatura media para todas las concentraciones. Se realizó un ajuste tipo Arrhenius con la temperatura media, que se representa en la Fig.5.2.6 con línea continua, obteniéndose unos coeficientes de correlación iguales o superiores a 0.992 en todos los casos.

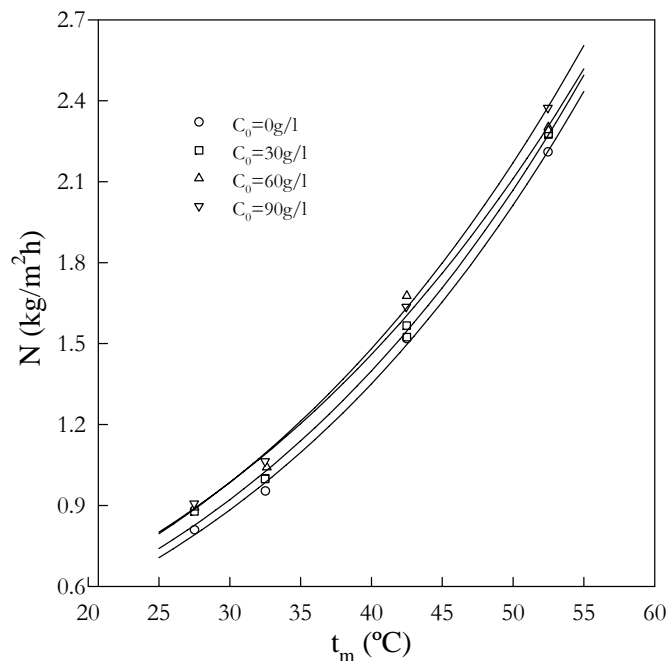


Fig. 5.2.6: Flujo de masa a través de la membrana en función de la temperatura media, para diferentes concentraciones de alcohol isopropílico en agua. Membrana PVDF22, $\Delta t=5^{\circ}\text{C}$, velocidad de paso=1.6 cm/s. Con líneas continuas aparecen los ajustes a una función tipo Arrhenius.

5.2.2 Influencia de la diferencia de temperaturas

Para estudiar la influencia en los flujos de masa a través de la membrana de la diferencia de temperaturas ($\Delta t = t_{\text{cal}} - t_{\text{frío}}$, siendo t_{cal} la temperatura en el marco de la célula y $t_{\text{frío}}$ la temperatura en las placas de condensación), se fijó la temperatura media, la velocidad de paso y la concentración inicial de alcohol y se varió la diferencia de temperaturas desde 5°C hasta 20°C en intervalos de 5°C, para las membranas PTFE20, PTFE45, PTFS20 y PVDF22. Los flujos de masa del lado del alimento han sido representados frente a la diferencia de temperaturas en las Figs. 5.2.7 y 5.2.8 para las membranas PTFE45 y PTFS20 a diferentes temperaturas medias. Estos puntos se ajustaron a una función lineal ($N=B\cdot\Delta t$, tal como establecen otros autores [12-15]), obteniéndose unos coeficientes de determinación, r^2 , iguales o superiores a 0.998 y los resultados de

dichos ajustes aparecen en las Figs. 5.2.7 y 5.2.8 como líneas continuas. En estas figuras se observa que el flujo de masa aumenta con la temperatura media, tal como se mostró en la sección anterior.

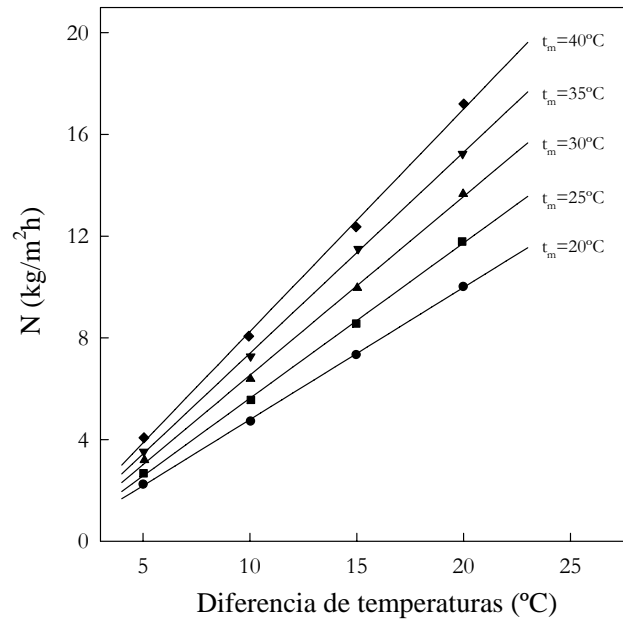


Fig. 5.2.7: Flujo de masa a través de la membrana en función de la diferencia de temperaturas, para diferentes temperaturas medias. Membrana PTFE45, $C_0=120$ g/l de alcohol isopropílico en agua, velocidad de paso=2.8 cm/s. Con líneas continuas aparecen los ajustes lineales.

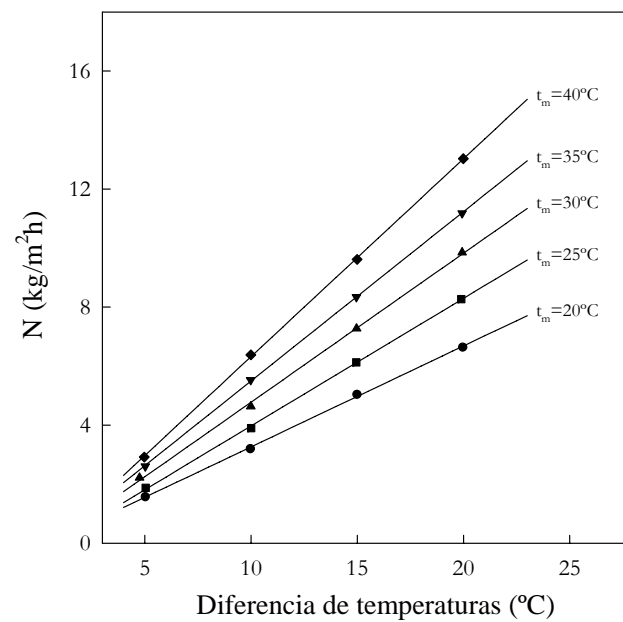


Fig. 5.2.8: Flujo de masa a través de la membrana en función de la diferencia de temperaturas, para diferentes temperaturas medias. Membrana PTFE20, $C_0=60$ g/l de alcohol isopropílico en agua, velocidad de paso=2.8 cm/s. Con líneas continuas aparecen los ajustes lineales.

En la Fig. 5.2.9 se muestra la pendiente de la densidad frente al tiempo, del alimento y del permeado, en función de la diferencia de temperaturas a ambos lados de la membrana para el caso de la membrana PTFE45 y para dos temperaturas medias distintas. El ajuste óptimo fue el de una función exponencial, representándose en la Fig. 5.2.9 con línea continua. En esta figura se observa que la ρ^* del permeado es siempre mayor que la del alimento, y que la diferencia entre ambas aumenta con la diferencia de temperaturas a una misma temperatura media. Asimismo, la diferencia entre las ρ^* del alimento y del permeado aumenta con la temperatura media, cuando se mantiene constante la diferencia de temperaturas.

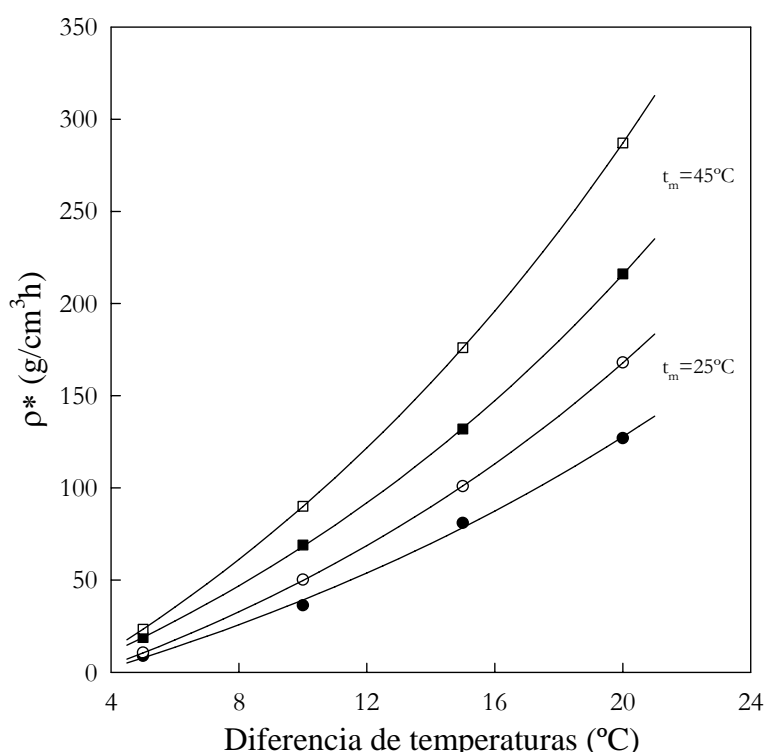


Fig. 5.2.9: ρ^* , del alimento (●, ■) y del permeado (○, □), en función de la diferencia de temperaturas, para dos temperaturas medias distintas. Membrana PTFE45, "gap" de aire=1 junta de teflón de 1 mm, velocidad de paso=2.8 cm/s, $C_0=120$ g/l de alcohol isopropílico en agua. Con líneas continuas aparecen los ajustes a una función exponencial.

Respecto al factor de separación (ver Fig. 5.2.10), éste aumenta linealmente con la diferencia de temperaturas, para todas las membranas y rango de temperaturas estudiados. Además, el factor de separación disminuye al aumentar el tamaño de poro. Para el caso de las membranas de PTFE20 y PTFS20, las cuales tienen el mismo tamaño de poro, la que tiene soporte de PP tiene un factor de separación menor para todas las Δt estudiadas.

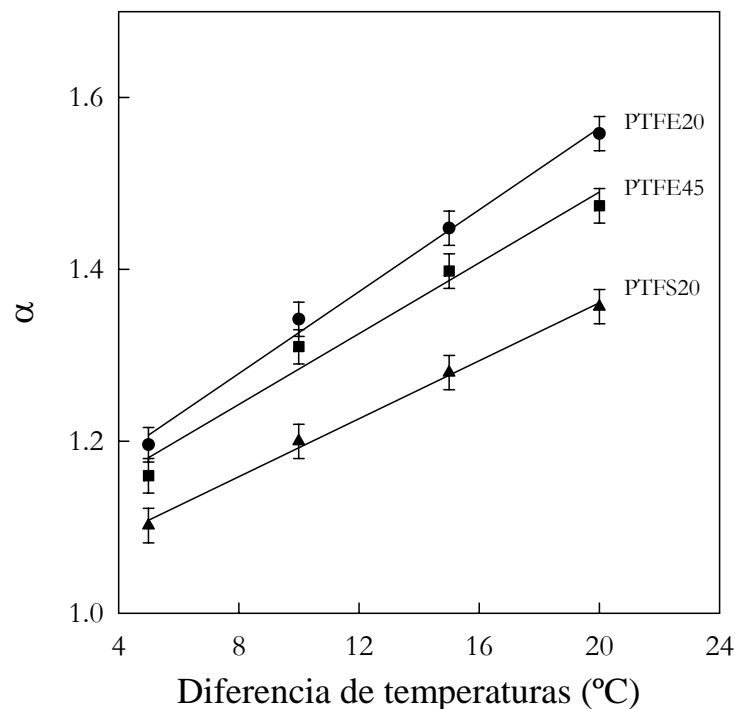


Fig. 5.2.10: Factor de separación en el instante inicial en función de la diferencia de temperaturas para varias membranas. Disoluciones acuosas de alcohol isopropílico ($C_0=120$ g/l de alcohol), velocidad de paso= 2.8 cm/s y “gap” de aire= 1 junta de teflón de 1 mm. La línea continua representa el ajuste lineal de los puntos experimentales.

Si nos fijamos en las curvas de la densidad, del alimento y del permeado, en función del tiempo, como el ejemplo que se muestra en la Fig. 5.2.11, se comprueba fácilmente que para una misma concentración inicial y en las mismas condiciones de trabajo, al aumentar la diferencia de temperaturas la densidad del permeado disminuye y, por lo tanto, la concentración de alcohol crece. Además, la pendiente de la densidad frente al tiempo, ρ^* , aumenta, tanto para el alimento como para el permeado, conforme crece la diferencia de temperaturas aplicada a ambos lados de la membrana.

Si calculamos el factor de separación para diferentes tiempos, se observa que aquél disminuye con el tiempo, si bien es significativo o no dependiendo de la diferencia de temperaturas impuesta, puesto que el error estimado para el factor de separación es ± 0.04 . En la Fig. 5.2.12, se muestra el factor de separación frente al tiempo para las membranas PVDF22 y PTFE20 a diferentes condiciones de temperatura y concentración inicial. La dependencia observada con el tiempo es lineal. En esta figura, también se aprecia que la pendiente de α frente al tiempo aumenta cuando la diferencia de temperaturas crece.

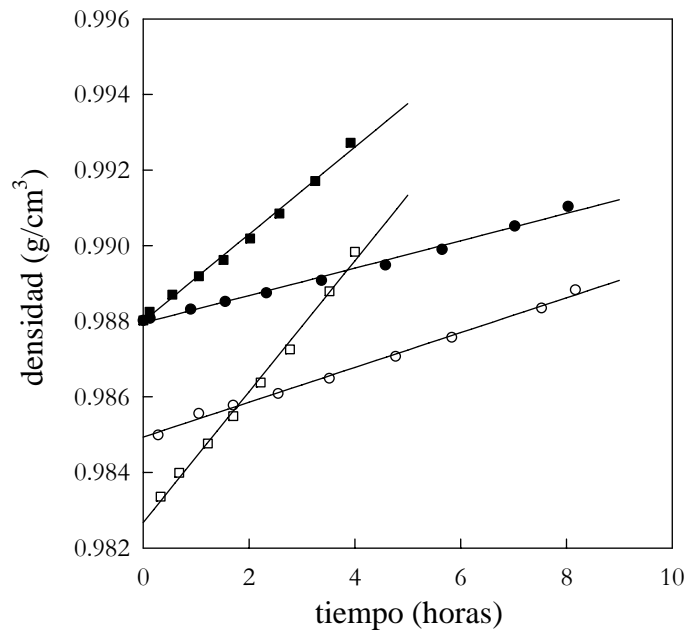


Fig. 5.2.11: Densidad frente al tiempo para la membrana PTFE20, a dos diferencias de temperaturas: ● $\Delta t=10^{\circ}\text{C}$ y ■ $\Delta t=20^{\circ}\text{C}$. $C_0=60$ g/l de alcohol isopropílico en agua, velocidad de paso=2.8 cm/s, $t_m=40^{\circ}\text{C}$. Los símbolos llenos corresponden a las densidades del alimento y los vacíos a las densidades del permeado. Las líneas continuas representan los ajustes lineales.

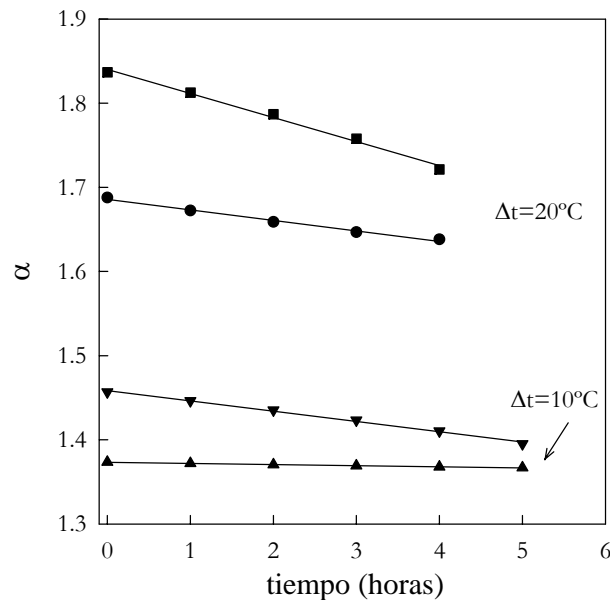


Fig. 5.2.12: Factor de separación frente al tiempo para la membrana PTFE20 (a una concentración inicial de alcohol isopropílico en agua de 60g/l y una velocidad de paso=2.8cm/s: ● $\Delta t=20^{\circ}\text{C}$ y ▲ $\Delta t=10^{\circ}\text{C}$), y para la membrana PVDF22 (a una concentración inicial de alcohol isopropílico en agua de 30 g/l y una velocidad de paso de 1.6 cm/s: ■ $\Delta t=20^{\circ}\text{C}$ y ▼ $\Delta t=10^{\circ}\text{C}$). Las líneas continuas representan los ajustes lineales.

5.2.3 Influencia de la velocidad de paso, tangencialmente a la membrana, de la disolución

Un parámetro importante en los procesos de destilación en membranas es la velocidad de paso de la disolución en flujo tangencial [16] o la velocidad de agitación en flujo normal [17]. En nuestro caso el líquido circula a través de la célula tangencialmente a la membrana. La velocidad de paso está relacionada con el número de Reynolds y que, como se verá en el siguiente capítulo, a su vez está relacionado con el número de Nusselt y con el flujo de masa que pasa a través de la membrana desde el lado del alimento al del permeado.

Las velocidades de paso se determinaron a partir de las medidas del flujo de paso del líquido a la entrada de la célula, en el lado del alimento, mediante un caudalímetro conectado en serie (ver Fig. 2.2.2). Los flujos de paso se mantuvieron constantes a lo largo de cada experimento. La velocidad de paso se calculó dividiendo el flujo medido en el caudalímetro por la sección del marco normal al flujo del líquido.

Inicialmente se realizaron experimentos variando la velocidad de paso desde 1.5 cm/s hasta 4.5 cm/s, para los casos de agua destilada y de una disolución acuosa de 50 g/l de alcohol isopropílico, cuyos flujos de masa obtenidos se muestran en la Tabla 5.2.5. Se observa que el flujo de masa aumenta con la velocidad de paso, pero no de una forma lineal, sino que parece que tiende a un valor asintótico [18, 19].

Tabla 5.2.5: Flujo de masa en función de la velocidad de paso, para agua destilada y una disolución acuosa de 50 g/l de alcohol isopropílico a dos distintas t_m y Δt . “Gap” de aire = 1 junta de teflón de 1 mm. Membrana: PVDF22.

$t_m = 42.5^\circ\text{C}, \Delta t = 15^\circ\text{C}$			$t_m = 27.5^\circ\text{C}, \Delta t = 5^\circ\text{C}$		
$\langle v \rangle$ (cm/s)	N_{agua} (kg/m ² h)	$N_{\text{isop.}}$ (kg/m ² h)	$\langle v \rangle$ (cm/s)	N_{agua} (kg/m ² h)	$N_{\text{isop.}}$ (kg/m ² h)
1.5	6.53	6.96	1.5	1.24	1.34
2.5	7.11	7.75	2.5	1.41	1.48
3.5	7.65	7.98	3.2	1.47	1.51
4.5	7.84	-	3.5	1.51	1.58

Para comprobar esta suposición intuitiva se realizaron dos series de medidas con flujos de paso mayores. Para ello se sustituyó el marco de la célula por otro de PVC de espesor 12 mm y los tubos del circuito del alimento por otros tubos, con refuerzo textil, de ½" de sección, obteniéndose así, con la misma bomba peristáltica (modelo XX80 EL0 01) mayores velocidades de paso.

En una primera serie de medidas se varió la velocidad de paso, manteniendo fijas Δt y t_m , para diferentes concentraciones de alcohol isopropílico en agua usando la membrana PVDF22 (ver Fig. 5.2.13) y en la segunda serie se varió la velocidad de paso para una diferencia de temperaturas de 10°C y 20°C y temperaturas medias de 30°C y 40°C empleando la membrana PTFE20 y una disolución acuosa de 100 g/l de alcohol etílico (ver Fig. 5.2.14). En las dos series se observó que el flujo de masa crecía rápidamente para velocidades de paso bajas, tendiendo a un valor asintótico para velocidades de paso altas. Ésto es debido a la disminución de la capa límite al aumentar la velocidad de paso y, por tanto, las temperaturas y las concentraciones en la membrana se aproximan a las impuestas en el seno del líquido y con ello se aumenta el flujo de masa. Este comportamiento se ve más claramente para el caso de agua destilada que para el caso de disoluciones acuosas de alcoholes, sobre todo cuando aumenta la concentración de alcohol en la disolución. Además, el flujo de masa aumenta conforme aumentan la temperatura media y la diferencia de temperaturas, observándose el mismo comportamiento respecto a la velocidad de paso.

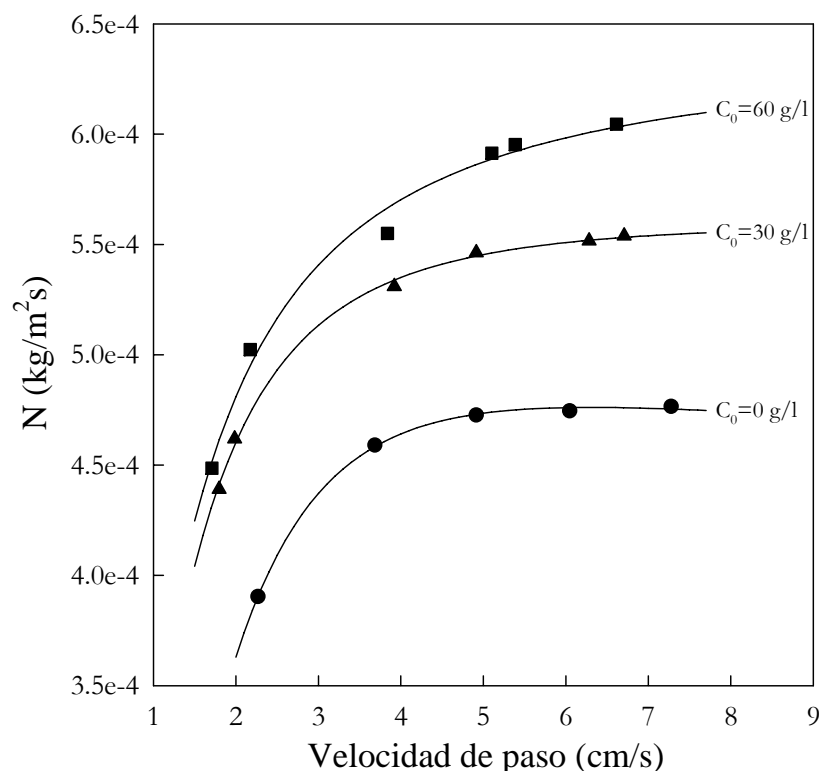


Fig. 5.2.13: Flujo de masa a través de la membrana en función de la velocidad de paso tangencial a ella, para disoluciones acuosas de alcohol isopropílico a diferentes concentraciones. Membrana PVDF22, $t_m=27.5^\circ\text{C}$, $\Delta t=5^\circ\text{C}$. "Gap" de aire = 1 junta de teflón de 1 mm. Con líneas continuas aparecen los ajustes de los puntos experimentales.

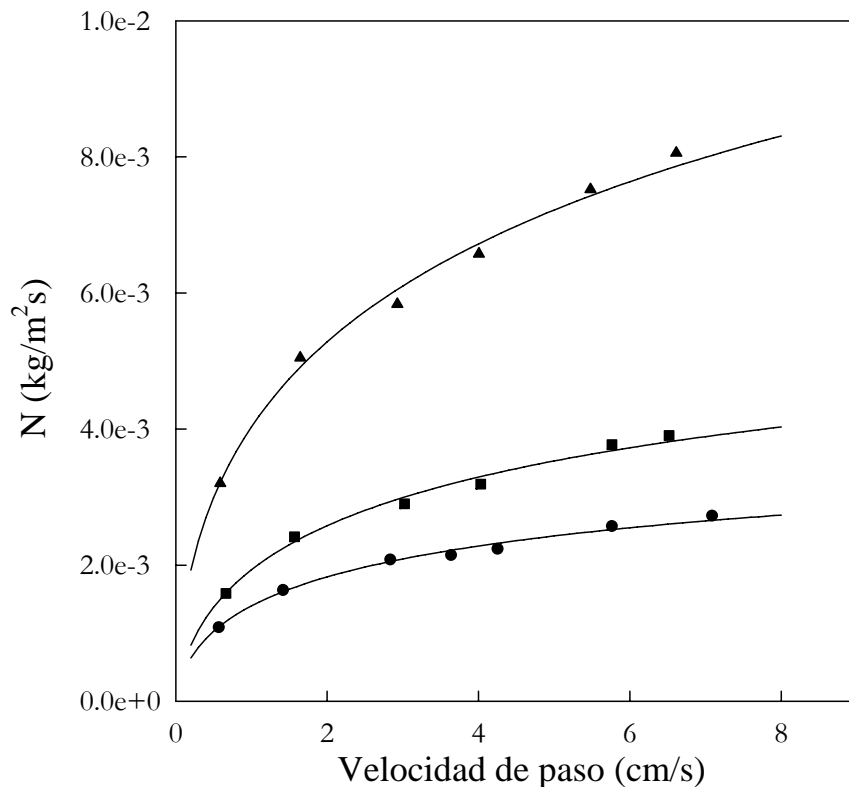


Fig. 5.2.14: Flujo de masa a través de la membrana en función de la velocidad de paso tangencial a ella, para diferentes temperaturas medias y diferencias de temperaturas entre el lado del alimento y del permeado (● $t_m=30^\circ\text{C}$ y $\Delta t=10^\circ\text{C}$; ■ $t_m=40^\circ\text{C}$ y $\Delta t=10^\circ\text{C}$; ▲ $t_m=40^\circ\text{C}$ y $\Delta t=20^\circ\text{C}$). Membrana PTFE20 y disoluciones acuosas de alcohol etílico a $C_0=100$ g/l. "Gap" de aire = 1 junta de teflón de 1 mm. Con líneas continuas aparecen los ajustes de los puntos experimentales.

Respecto al factor de separación, α , se observa un comportamiento análogo al de los flujos de masa, pero de una forma más acusada. α crece rápidamente para velocidades de paso bajas y a partir de un cierto valor, que depende de la membrana y de las condiciones del experimento, el factor de separación permanece prácticamente constante en todos los casos estudiados, tal como se muestra en las Figs. 5.2.15 y 5.2.16. También se observa que cuando aumenta la temperatura media, manteniendo todos los demás parámetros fijos, el factor de separación tiende a disminuir para todas las velocidades de paso estudiadas, si bien esta disminución cae dentro de los errores estimados para el factor de separación (ver Fig. 5.2.16).

Asimismo, en las curvas de la ρ^* frente a la velocidad de paso, se observa el mismo tipo de dependencia que el observado para los flujos de masa.

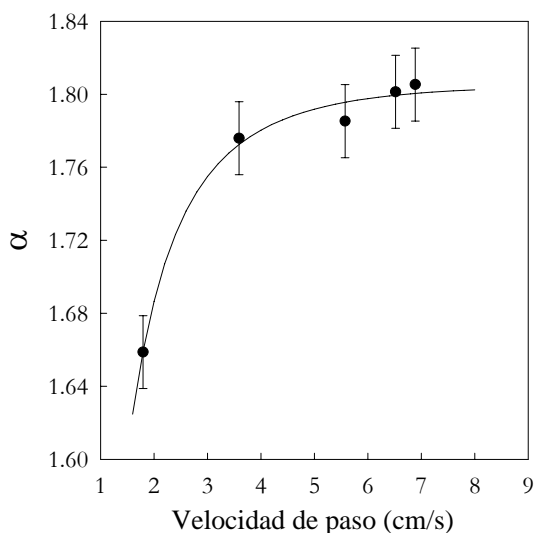


Fig. 5.2.15: Factor de separación, α , en función de la velocidad de paso. Membrana PVDF22, $C_0 = 30$ g/l de alcohol isopropílico en agua.. “Gap” de aire = 1 junta de teflón de 1 mm $t_m=42.5^\circ\text{C}$ y $\Delta t = 15^\circ\text{C}$.

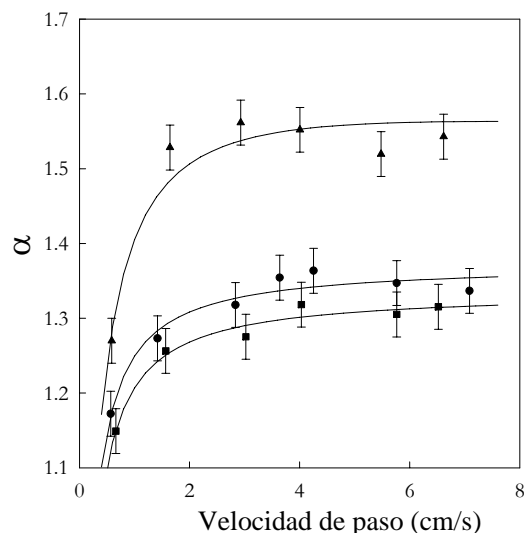


Fig. 5.2.16: Factor de separación, α , en función de la velocidad de paso, para diferentes temperaturas medias y diferencias de temperaturas (\bullet $t_m=30^\circ\text{C}$ y $\Delta t=10^\circ\text{C}$; \blacksquare $t_m=40^\circ\text{C}$ y $\Delta t=10^\circ\text{C}$; \blacktriangle $t_m=40^\circ\text{C}$ y $\Delta t=20^\circ\text{C}$). Membrana PTFE22. $C_0=100$ g/l de alcohol etílico en agua. “Gap” de aire= 1 junta de teflón de 1 mm.

5.2.4 Influencia del espesor del “gap” de aire

En la célula con “gap” de aire utilizada en este trabajo, era posible variar el espesor del “gap” modificando el número de juntas de teflón (ver Fig. 2.2.1). Para estudiar esta influencia en el flujo de masa a través de la membrana y en el factor de separación, se realizaron varias series de medidas aumentando el número de juntas de teflón, de 1 mm de espesor, desde 1 hasta 5 para una diferencia de temperaturas de 15°C y temperaturas medias de 25°C , 35°C y 45°C , y para una temperatura media de 35°C variando la diferencia de temperaturas de 10°C a 20°C en intervalos de 5°C . En estos experimentos se utilizó la membrana PTFS20, pues era la que presentaba mayor resistencia mecánica de todas las membranas usadas. Los espesores efectivos se determinaron según el método descrito en el apartado 2.5.5.1, y los resultados obtenidos para esta membrana se recogen en la Tabla 2.5.1. El flujo de paso de la disolución acuosa de alcohol isopropílico fue de 2.0 l/min en todos los casos. En las Figs. 5.2.17 y 5.2.18 se muestran los flujos de masa en función de la inversa del espesor del “gap”. En ambas figuras se observa que el flujo de masa decrece al aumentar el espesor del “gap”.

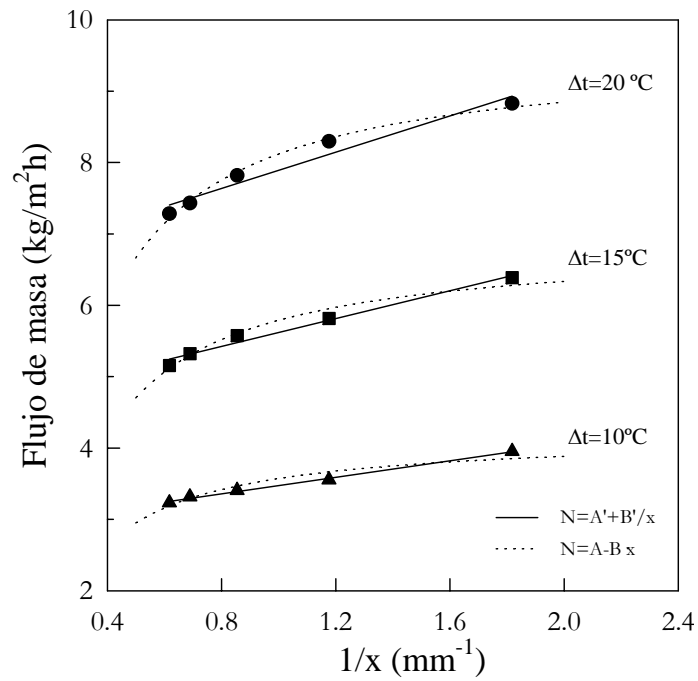


Fig. 5.2.17: Dependencia del flujo de masa, del lado del alimento, con el espesor efectivo del "gap" de aire, para distintas diferencias de temperaturas. Membrana PTFS20, $t_m=35^\circ\text{C}$, $C_0=120$ g/l de alcohol isopropílico en agua, velocidad de paso=2.8 cm/s.

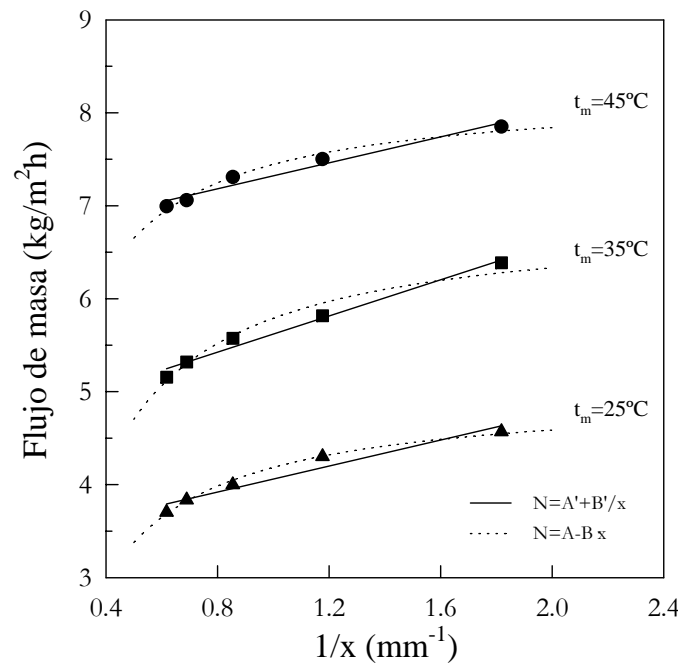


Fig. 5.2.18: Dependencia del flujo de masa, del lado del alimento, con el espesor efectivo del "gap" de aire para diferentes temperaturas medias. Membrana PTFS20, $\Delta t=15^\circ\text{C}$, $C_0=120$ g/l de alcohol isopropílico en agua, velocidad de paso=2.8 cm/s.

Si sólo se tiene en cuenta la difusión (en película estancada y Knudsen), la dependencia del flujo de masa con la inversa del espesor del “gap” es lineal [20]. Sin embargo, en el rango de espesores efectivos utilizado aquí, no se observa una dependencia clara del tipo mencionado. Para comprobarlo (ver Figs. 5.2.17 y 5.2.18), se realizaron dos tipos de ajustes: uno, donde el flujo de masa es lineal con el espesor efectivo del “gap” (trazado discontinuo), y otro, donde el flujo de masa es lineal con la inversa del espesor efectivo del “gap” (trazado continuo). Los parámetros de ajuste para los dos casos se muestran en la Tabla 5.2.6, así como los coeficientes de determinación y el valor de la función F-estadística. Se observa que los dos ajustes son válidos y que, dependiendo de los casos, el ajuste es mejor con una dependencia o con la otra, por lo que para este rango de medidas no se puede determinar claramente si la dependencia lineal es con el espesor o con la inversa del espesor.

Tabla 5.2.6: Comparación entre los dos ajustes efectuados para las curvas del flujo de masa en función del espesor del “gap” (x): lineal con el espesor y lineal con la inversa del espesor. r^2 es el coeficiente de determinación para 5 puntos, y F es el valor de la función F-estadística. Entre paréntesis aparece los errores estándares. Los flujos de masa (N) están en $\text{kg/m}^2\text{h}$ y los espesores del “gap” en mm.

$t_m, \Delta t$ (°C)	Ajuste: $N=A \cdot B \cdot x$ (línea discontinua)				Ajuste: $N=A' + B'/x$ (línea continua)			
	A	B	r^2	F	A'	B'	r^2	F
$t_m=35, \Delta t=10$	4.19 (± 0.13)	0.62 (± 0.11)	0.91	31	2.89 (± 0.03)	0.58 (± 0.02)	0.995	578
$t_m=35, \Delta t=15$	6.87 (± 0.14)	1.09 (± 0.12)	0.96	81	4.64 (± 0.09)	0.97 (± 0.08)	0.98	144
$t_m=35, \Delta t=20$	9.57 (± 0.09)	1.45 (± 0.07)	0.992	377	6.62 (± 0.18)	1.27 (± 0.16)	0.95	62
$t_m=25, \Delta t=15$	4.99 (± 0.05)	0.81 (± 0.04)	0.993	443	3.36 (± 0.11)	0.70 (± 0.10)	0.94	51
$t_m=45, \Delta t=15$	8.24 (± 0.08)	0.79 (± 0.06)	0.98	159	6.62 (± 0.09)	0.70 (± 0.08)	0.96	76

Una explicación posible es que el espesor efectivo no aumenta proporcionalmente al número de juntas debido a que la membrana se abomba, y no se ha barrido un rango amplio de espesores del “gap”. Además, los espesores efectivos se determinaron en condiciones estáticas mientras que los flujos de masa fueron medidos en condiciones dinámicas; por tanto, es posible pensar que los espesores reales fuesen menores que los espesores medidos. De ahí que no se haya observado la dependencia lineal con la inversa del espesor al variar muy poco el espesor efectivo.

Respecto al factor de separación, se observa en la Tabla 5.2.7 que los valores de α son prácticamente iguales, aunque existe una ligera tendencia a aumentar con el espesor del “gap”, si bien hay que tener en cuenta que el error estimado para el factor de separación es de ± 0.04 y, por lo tanto, esas pequeñas diferencias al aumentar el espesor del “gap” están englobadas en los errores estimados.

Tabla 5.2.7: Factores de separación en función del espesor del “gap” efectivo para diferentes temperaturas medias y diferencias de temperaturas. Membrana: PTFS20, $C_0=120$ g/l de alcohol isopropílico en agua, velocidad de paso=2.8 cm/s.

Espesor “gap” (mm)	α				
	$t_m=25^\circ\text{C}$ $\Delta t=15^\circ\text{C}$	$t_m=35^\circ\text{C}$ $\Delta t=15^\circ\text{C}$	$t_m=45^\circ\text{C}$ $\Delta t=15^\circ\text{C}$	$t_m=35^\circ\text{C}$ $\Delta t=10^\circ\text{C}$	$t_m=35^\circ\text{C}$ $\Delta t=20^\circ\text{C}$
0.55	1.33	1.34	1.35	1.23	1.42
0.85	1.34	1.33	1.35	1.24	1.40
1.17	1.35	1.35	1.37	1.26	1.45
1.45	1.36	1.36	1.41	1.27	1.48
1.62	1.35	1.37	1.42	1.26	1.45

En la ρ^* del alimento y del permeado tampoco aparece una dependencia clara con el espesor del “gap”, obteniéndose, salvo errores experimentales, valores constantes al variarse el espesor efectivo del “gap”.

5.2.5 Influencia de la concentración inicial y del tipo de alcohol

Se han realizado varias series de medidas para estudiar la influencia de la concentración inicial del alimento en el flujo de volumen y en el factor de separación, usando diferentes tipos de alcoholes. Las disoluciones utilizadas fueron de alcohol metílico, etílico o isopropílico en agua a diferentes concentraciones. Se han usado estos tres tipos de alcohol para ver si se encontraba alguna relación entre el flujo de volumen y el número de grupos CH_3 , análogamente a lo que se hizo con la presión de entrada de líquido en los poros de la membrana (ver Capítulo 3). Se ha observado experimentalmente que la concentración máxima operativa (concentración a partir de la cual la membrana se “moja”) en los procesos de destilación en membranas era menor que la concentración de alcohol determinada con las medidas del LEP. Esta diferencia puede ser debida a que en las medidas del LEP las condiciones de trabajo son estáticas y en los experimentos de destilación en membranas las condiciones son dinámicas. En estas condiciones las tensiones superficiales, ángulos de contacto, etc. son menores que en condiciones estáticas [21] y, por lo tanto, la concentración de alcohol disminuye. También se observó que al aumentar el flujo de paso se aumentaba la presión en el circuito y resultaba más fácil que la membrana se mojase. Además, se comprobó que el rango de concentraciones de alcohol, válido para los procesos de destilación en membranas, era menor para las membranas de PVDF que para las de PTFE, confirmando lo obtenido a partir de las medidas de la presión de entrada de líquido.

En una primera serie de medidas se estudió la influencia de la concentración de alcohol isopropílico en el flujo de volumen, para todas las membranas usadas en este trabajo. Se utilizó la célula en la modalidad simétrica, es decir, con dos membranas una a cada lado del marco. En todas las medidas realizadas el flujo de paso tangencial a la membrana fue de 1.1 l/min, la diferencia de temperaturas de 5°C y la temperatura media de 27.5°C. Los flujos de volumen en función de la concentración inicial de alcohol isopropílico en agua, para las distintas membranas utilizadas, se representan en las Figs. 5.2.19 y 5.2.20, donde se observa un aumento de los flujos con la concentración inicial de alcohol isopropílico en agua [22].

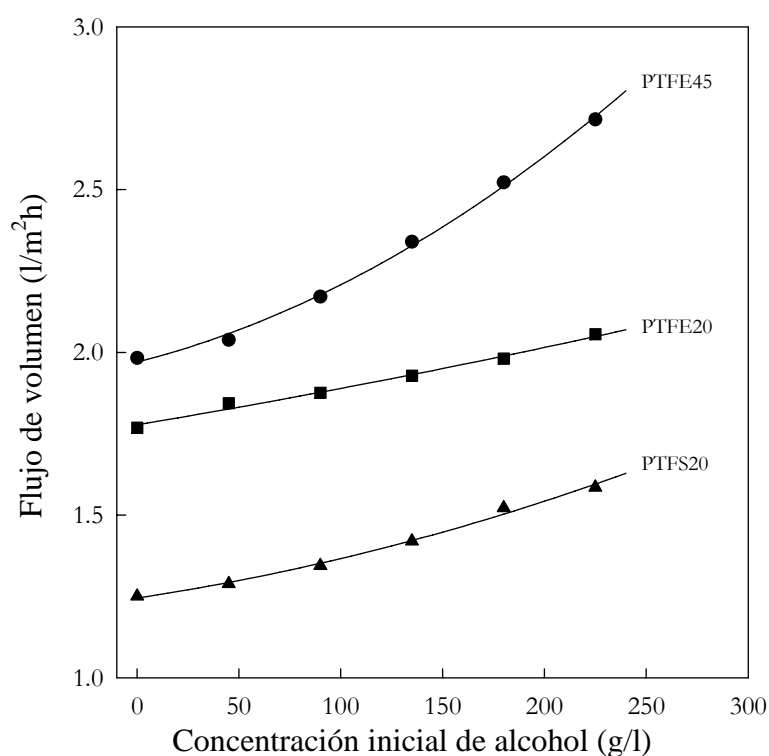


Fig. 5.2.19: Influencia de la concentración inicial de alcohol isopropílico, alimento, en el flujo de volumen para diferentes membranas de PTFE. Velocidad de paso=1.6 cm/s, $t_m=27.5^\circ\text{C}$ y $\Delta t=5^\circ\text{C}$. Con líneas continuas aparecen los ajustes a un polinomio de segundo orden.

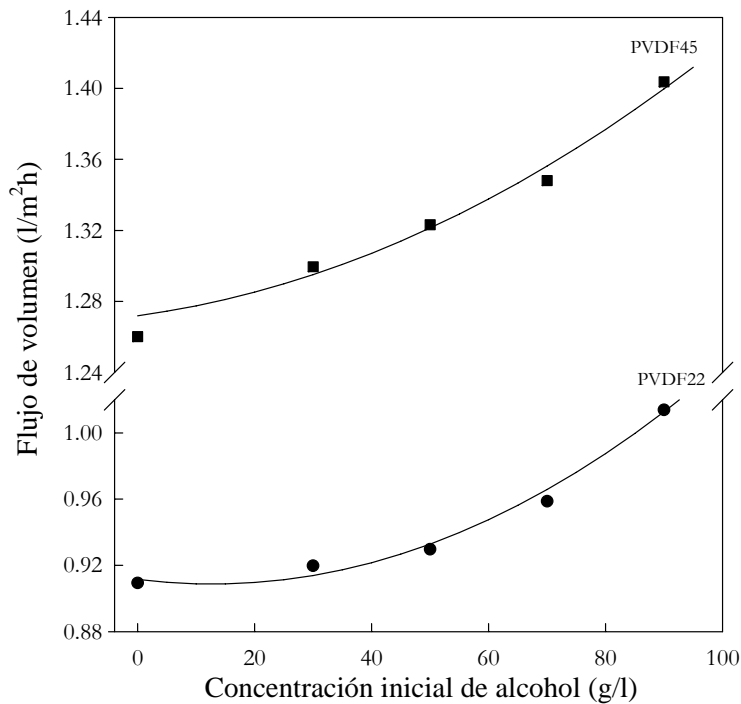


Fig. 5.2.20: Influencia de la concentración inicial de alcohol isopropílico, alimento, en el flujo de volumen, para diferentes membranas de PVDF. Velocidad de paso=1.6 cm/s, $t_m=27.5^\circ\text{C}$ y $\Delta t=5^\circ\text{C}$. Con líneas continuas aparecen los ajustes a un polinomio de segundo orden.

Todas estas gráficas se ajustaron, empíricamente, a un polinomio de segundo orden con resultados satisfactorios, obteniéndose unos coeficientes de correlación iguales o superiores a 0.987 para al menos 5 puntos.

Este aumento del flujo con la concentración inicial de alcohol puede explicarse a partir de las curvas de la presión de vapor en función de la concentración de alcohol. En ellas se observa que las presiones de vapor aumentan con la concentración de alcohol en la disolución, para una misma temperatura, y esa dependencia se transmite al flujo mediante la ecuación $N=C \cdot \Delta P$. Un comportamiento inverso ocurre con las disoluciones acuosas de ácidos, [23], es decir, el flujo a través de la membrana disminuye con la concentración de ácido en la disolución debido a que las presiones de vapor decrecen con la concentración.

Al comparar la concentración inicial de alcohol isopropílico en el permeado con la concentración inicial de alcohol isopropílico en el alimento (ver Figs. 5.2.21 y 5.2.22) se observa que la concentración de alcohol en el alimento es menor que la concentración de alcohol en el permeado, en todos los casos, y que la diferencia entre ellas tiende a aumentar con la concentración de alcohol en el alimento; para las membranas de PVDF de forma lineal y para las membranas PTFE de forma cuadrática. Asimismo, se observa que el

tamaño de poro no influye significativamente en la concentración de alcohol en el permeado; sin embargo, sí influye el soporte pues para las membranas de PTFE la concentración de alcohol en el permeado es menor cuando está soportada con PP que cuando no está soportada.

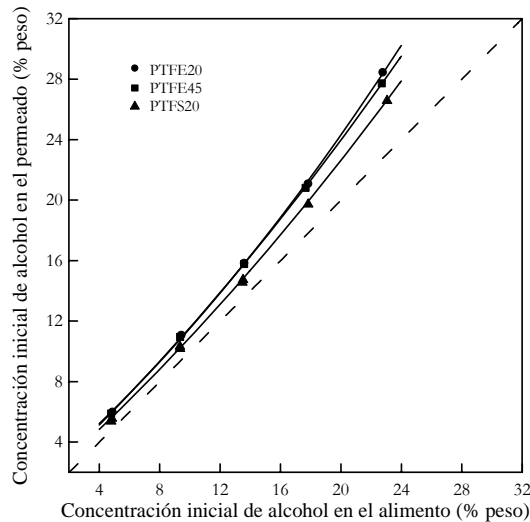


Fig. 5.2.21: Concentración inicial de alcohol isopropílico en agua en el lado del permeado frente a la concentración inicial de alcohol isopropílico en agua en el lado del alimento, para las diferentes membranas de PTFE. Velocidad de paso=1.6 cm/s, $t_m=27.5^\circ\text{C}$ y $\Delta t=5^\circ\text{C}$. Con líneas continuas aparecen los ajustes a un polinomio de segundo orden.

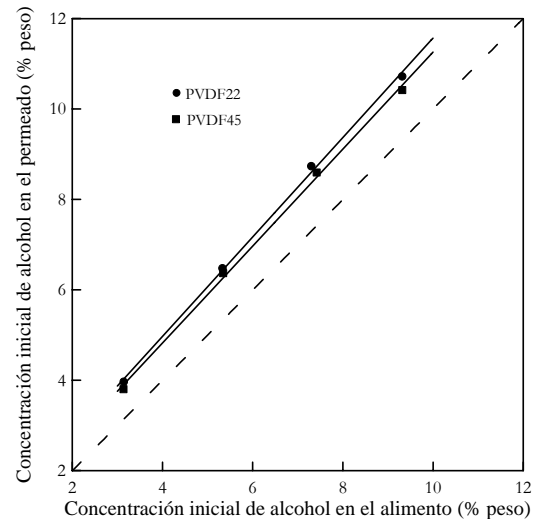


Fig. 5.2.22: Concentración inicial de alcohol isopropílico en agua en el lado del permeado frente a la concentración inicial de alcohol isopropílico en agua en el lado del alimento, para las diferentes membranas de PVDF. Velocidad de paso=1.6 cm/s, $t_m=27.5^\circ\text{C}$ y $\Delta t=5^\circ\text{C}$. Con líneas continuas aparecen los ajustes lineales.

En la Fig. 5.2.23 se muestra la p^* , en el alimento y en el permeado, en función de la concentración inicial de alcohol isopropílico para las membranas PTFS20 y PTFE20. Se ve que la p^* en estos casos crece exponencialmente con la concentración inicial de alcohol, aumentando la diferencia entre los valores del alimento y del permeado conforme aumenta la concentración inicial. Este comportamiento es análogo para todas las membranas estudiadas y para todos los alcoholes utilizados.

Además, si comparamos los valores de la p^* obtenidos se desprende que para las membranas de PTFE estos valores son mayores que para las membranas de PVDF, salvo para el caso de la membrana PTFS20 que son prácticamente iguales a las de PVDF. Dentro del mismo tipo de membranas empleadas, se comprueba que las de mayor tamaño de poro tienen valores mayores de la p^* .

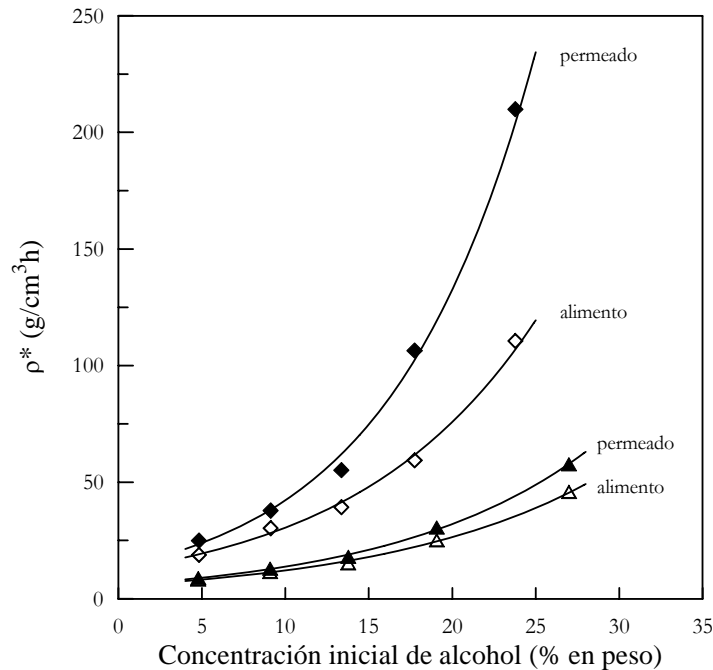


Fig. 5.2.23: ρ^* , del alimento y del permeado, frente a la concentración inicial de alcohol isopropílico en agua: (▲) para la membrana PTFS20, velocidad de paso=1.6 cm/s, $t_m=27.5^\circ\text{C}$ y $\Delta t=5^\circ\text{C}$. (◆) para la membrana PTFE20, velocidad de paso=2.8 cm/s, $t_m=35^\circ\text{C}$ y $\Delta t=10^\circ\text{C}$. Con líneas continuas aparecen los ajustes a una función exponencial.

Para estudiar la influencia con el tipo de alcohol se realizaron varias series de medidas, donde se varió la concentración inicial de alcohol en el alimento, con los alcoholes metílico (CH_4O), etílico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) e isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), usando la membrana PVDF22 y la membrana PTFE20, para una temperatura media de 35°C , una diferencia de temperaturas de 15°C y un flujo de paso de 2.0 l/min. Utilizando la membrana de PTFE20 se realizó otra serie de medidas con una diferencia de temperaturas de 10°C . En las Figs. 5.2.24 y 5.2.25 se muestran los resultados obtenidos para las dos membranas. Todas estas curvas se ajustaron satisfactoriamente a un polinomio de segundo grado. Las líneas continuas en las Figs. 5.2.24 y 5.2.25 corresponden a dichos ajustes.

Es interesante observar que, para una misma concentración inicial de alcohol, el flujo de masa es mayor conforme aumenta el número de grupos CH_3 del alcohol, y la diferencia entre los flujos de masa correspondientes a las disoluciones de los distintos alcoholes crece con la concentración de éstos. Sin embargo, el rango útil de concentraciones de alcohol en los procesos de destilación en membranas disminuye con el número de grupos CH_3 del alcohol. Este comportamiento es independiente del tipo de membrana.

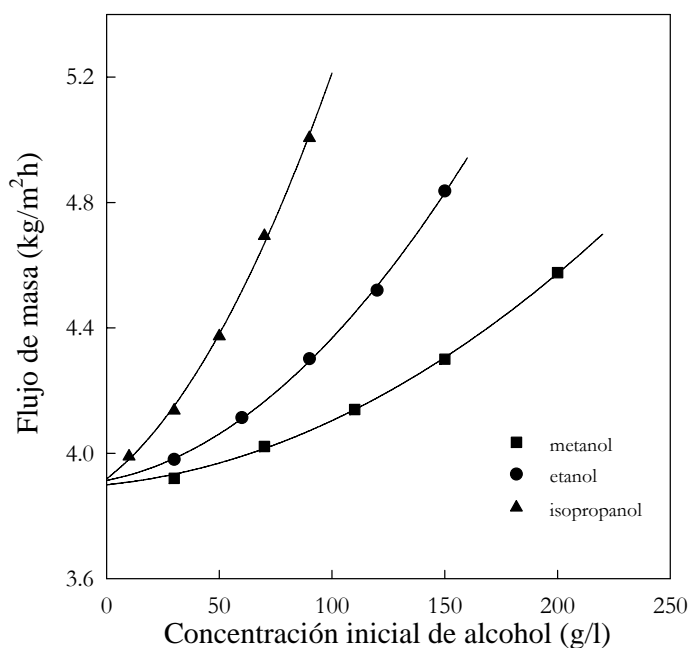


Fig. 5.2.24: Flujo de masa en función de la concentración inicial de alcohol, en el lado del alimento, para disoluciones acuosas de diferentes alcoholes. Membrana PVDF22, velocidad de paso=2.8 cm/s, $t_m=35^\circ\text{C}$, $\Delta t=15^\circ\text{C}$. Con líneas continuas aparecen los ajustes a un polinomio de segundo orden.

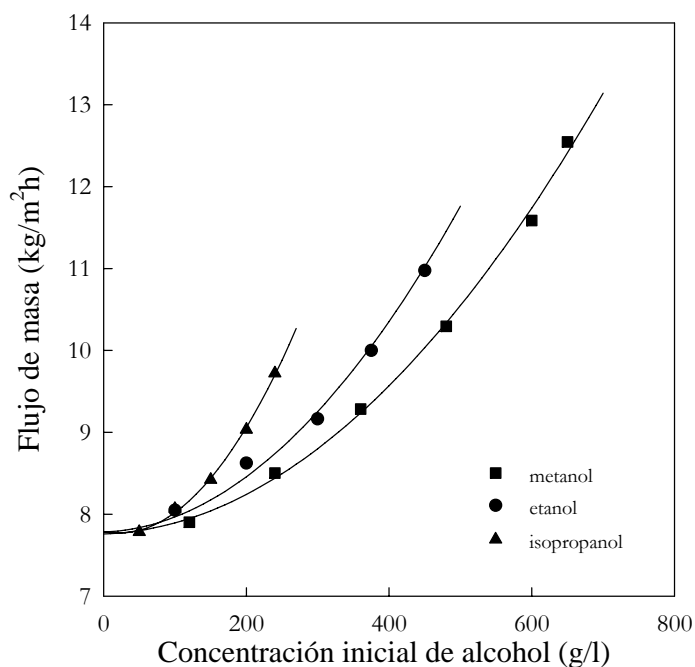


Fig. 5.2.25: Flujo de masa en función de la concentración inicial de alcohol, en el lado del alimento, para disoluciones acuosas de diferentes alcoholes. Membrana PTFE20, velocidad de paso=2.8 cm/s, $t_m=35^\circ\text{C}$, $\Delta t=15^\circ\text{C}$. Con líneas continuas aparecen los ajustes a un polinomio de segundo orden.

Se han calculado los factores de separación en el instante inicial en estos experimentos, observándose entre aquéllos diferencias aparentes. Para las membranas de PVDF (ver Fig. 5.2.27) el factor de separación disminuye con la concentración inicial de alcohol isopropílico en el lado del alimento, mientras que para las membranas de PTFE (ver Figs. 5.2.26 y 5.2.28) el factor de separación disminuye hasta un mínimo a partir del cual α crece rápidamente con la concentración inicial de alcohol. Este mínimo depende de las condiciones de temperatura y de velocidad de paso del proceso tal como se muestra en la Fig. 5.2.26. Estas diferencias aparentes entre las membranas de PTFE y las de PVDF no son tales, ya que si sólo se tiene en cuenta el rango examinado de concentraciones de alcohol común a ambos tipos de membrana (es decir, del 2 al 10% en peso) se observa que en ambos casos el factor de separación disminuye con la concentración inicial de alcohol.

Las curvas del factor de separación frente a la concentración inicial de alcohol en el lado del alimento se ajustaron satisfactoriamente a un polinomio de segundo orden, para el caso de las membranas de PTFE. En las Figs. 5.2.26 a 5.2.28 se muestran las dependencias del factor de separación con la concentración de alcohol isopropílico para las membranas de PVDF y de PTFE así como los ajustes realizados, que aparecen en línea continua.

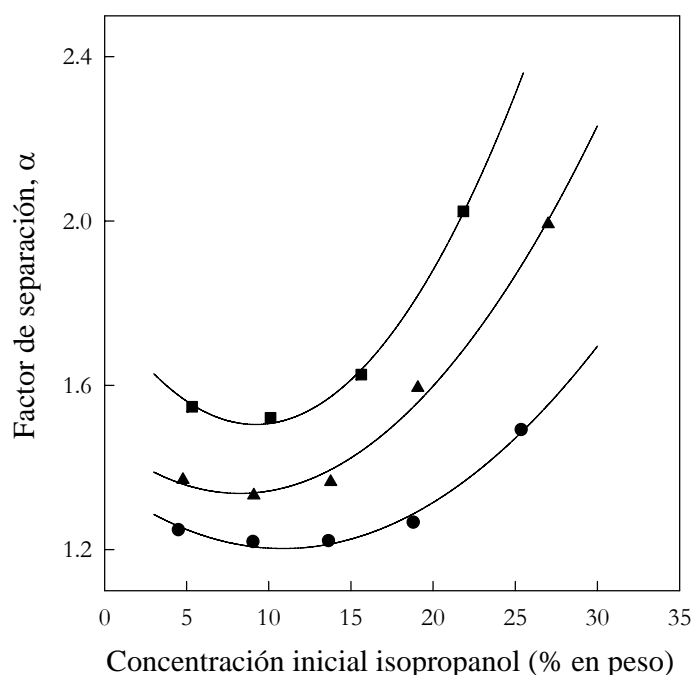


Fig. 5.2.26: Comparación del factor de separación en diferentes condiciones experimentales para la membrana PTFE20: (●) $t_m=27.5^\circ\text{C}$, $\Delta t=5^\circ\text{C}$ y velocidad de paso=1.6 cm/s; (▲) $t_m=35^\circ\text{C}$, $\Delta t=10^\circ\text{C}$ y velocidad de paso=2.8 cm/s; y (◆) $t_m=35^\circ\text{C}$, $\Delta t=15^\circ\text{C}$ y velocidad de paso=2.8 cm/s. Con líneas continuas aparecen los ajustes a un polinomio de segundo orden.

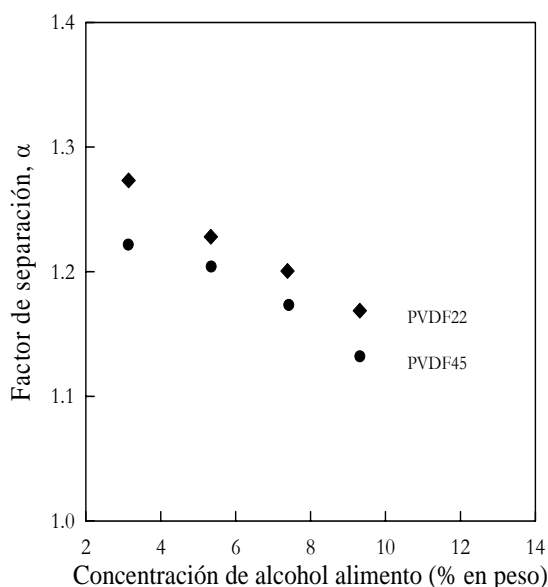


Fig. 5.2.27: Factor de separación frente a la concentración inicial de alcohol isopropílico. Membranas PVDF22 y PVDF45, $t_m=27.5^\circ\text{C}$, $\Delta t=5^\circ\text{C}$, velocidad de paso=1.6 cm/s.

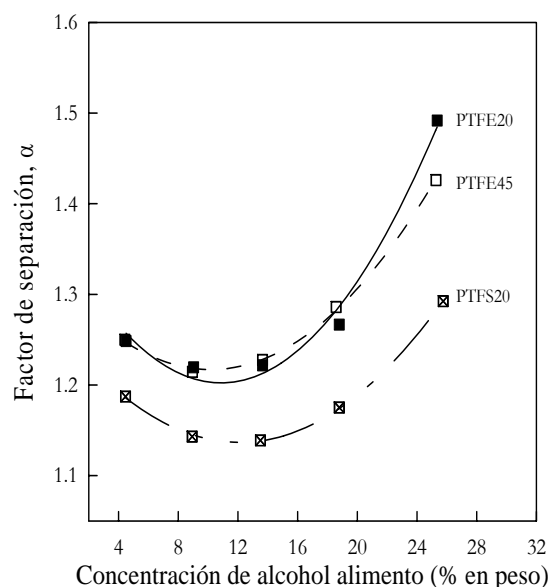


Fig. 5.2.28: Factor de separación frente a la concentración inicial de alcohol isopropílico. Membranas PTFE20, PTFE45 y PTFS20, $t_m=27.5^\circ\text{C}$, $\Delta t=5^\circ\text{C}$, velocidad de paso=1.6 cm/s.

Un comportamiento análogo se observa para los alcoholes etílico y metílico, cuyos factores de separación en función de las concentraciones iniciales de los diferentes alcoholes usando las membranas PVDF22 y PTFE20 se muestran en las Figs. 5.2.29 y 5.2.30. En general, la naturaleza y concentración de la disolución influye mucho en el factor de separación, aumentando para las dos membranas estudiadas conforme crece el número de grupos CH_3 en el alcohol. En las membranas PTFE20 la diferencia entre los factores de separación para los diferentes alcoholes a una misma concentración aumenta mucho cuando la concentración de alcohol aumenta. También se observa que el mínimo se desplaza hacia concentraciones de alcohol mayores conforme disminuye el número de grupos CH_3 .

Si se comparan los valores de α obtenidos en destilación en membranas con los factores de separación que se obtienen en pervaporación ($\alpha = 7.6$ usando disoluciones acuosas de alcohol etílico al 5.5% en peso y $\alpha = 9.5$ empleando disoluciones acuosas de alcohol isopropílico al 5.5% en peso, datos tomados de [24]) se observa que, para los procesos de pervaporación, el factor de separación es mucho mayor que en los procesos de destilación en membranas, si bien en ambos procesos se observa que el factor de separación es mayor para el isopropanol que para el etanol.

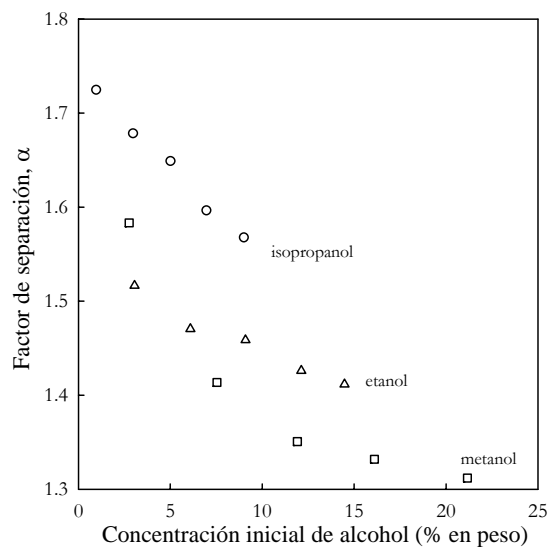


Fig. 5.2.29: Factor de separación frente a la concentración inicial de alcohol, para diferentes alcoholes. Membrana PVDF22, velocidad de paso=2.8 cm/s, $t_m=35^\circ\text{C}$, $\Delta t=15^\circ\text{C}$.

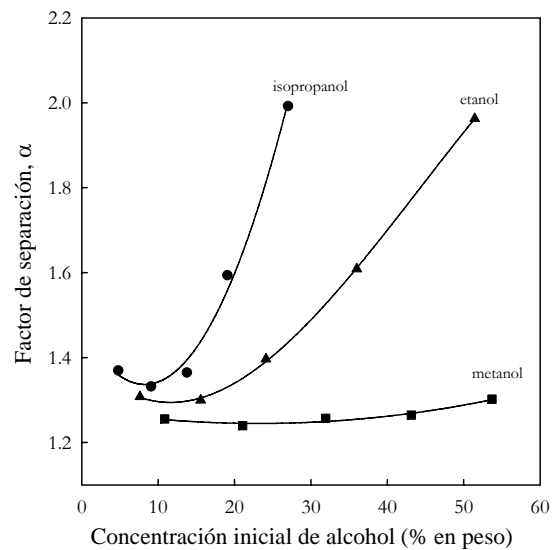


Fig. 5.2.30: Factor de separación frente a la concentración inicial de alcohol, para diferentes alcoholes. Membrana PTFE20, velocidad de paso=2.8 cm/s, $t_m=35^\circ\text{C}$, $\Delta t=15^\circ\text{C}$.

Por último, respecto a la ρ^* se observa que ésta aumenta exponencialmente con la concentración inicial para los tres alcoholes estudiados, observándose un valor mayor conforme aumenta el número de grupos CH_3 en el alcohol.

5.2.6 Influencia del tipo de membrana

A lo largo de los experimentos con “gap” de aire realizados para estudiar la influencia de los diferentes parámetros se han utilizado distintas membranas. De los resultados anteriormente expuestos se pueden rescatar varias conclusiones respecto a la influencia del tipo y del tamaño de poro de la membrana:

1.- Dentro de un mismo tipo de membrana, PVDF y PTFE sin soporte, el flujo de masa a través de ella aumenta conforme aumenta el tamaño de poro.

2.- En todos los casos estudiados, el flujo de masa es mayor para las membranas de PTFE no soportadas que para las membranas de PVDF, siempre que los demás parámetros sean los mismos. Con la membrana PTFS20, se obtuvieron flujos similares a los obtenidos con las membranas de PVDF. En la Fig. 5.2.31, se muestra el flujo de masa para las

distintas membranas, cuando el alimento es agua destilada y cuando es una disolución acuosa de alcohol isopropílico.

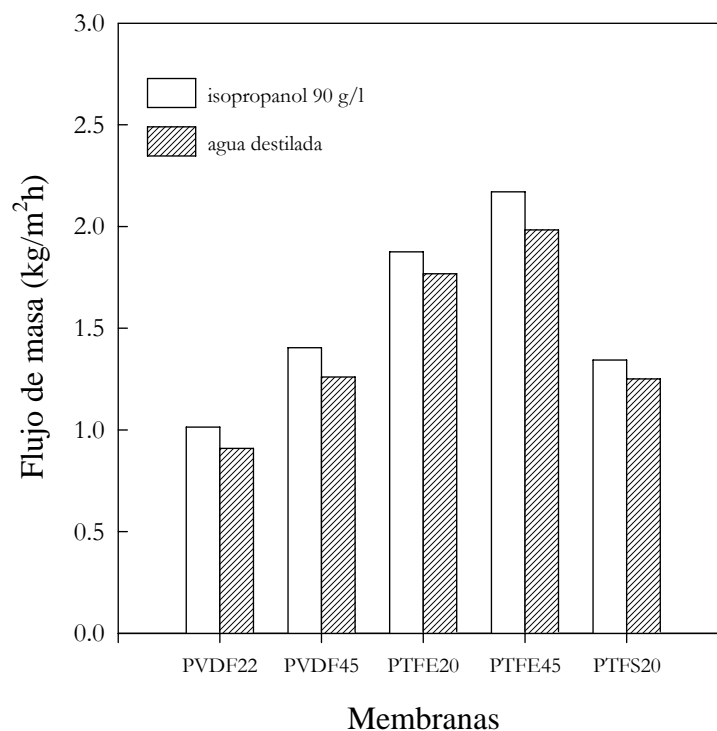


Fig. 5.2.31: Estudio comparativo del flujo de masa para los casos de agua destilada y de disolución acuosa de alcohol isopropílico ($C_0=90$ g/l) en todas las membranas utilizadas en este trabajo. Velocidad de paso=1.6 cm/s, $t_m=27.5^\circ\text{C}$, $\Delta t=5^\circ\text{C}$.

3.- Respecto a la pendiente de las curvas de la densidad en función del tiempo, ρ^* , se observa un comportamiento similar al de los flujos, obteniéndose mayores valores para las membranas de PTFE que para las de PVDF, salvo para la membrana PTFS20; y dentro del mismo tipo de membrana, mayores valores para las membranas con mayor tamaño de poro.

4.- En el mismo rango de concentraciones, temperaturas y velocidades de paso, el factor de separación disminuye ligeramente con el tamaño de poro, siendo más apreciable esta disminución para diferencias de temperaturas elevadas (ver Fig. 5.2.10). Respecto al tipo de membrana, dependiendo de las condiciones del proceso, el factor de separación es mayor para un tipo de membrana que para otro. Un ejemplo de estos valores se muestra en la Tabla 5.2.8. En general, para diferencias de temperaturas de 5°C , el factor de separación de las membranas de PTFE es mayor que el de las membranas de PVDF. Sin embargo, la relación se invierte para diferencias de temperaturas de 20°C .

Tabla 5.2.8: Factores de separación para diferentes membranas. $t_m=27.5^\circ\text{C}$, $\Delta t=5^\circ\text{C}$, disolución acuosa de 90 g/l de isopropanol y velocidad de paso = 1.6 cm/s.

PVDF22	PVDF45	PTFE20	PTFE45	PTFS20
1.19	1.15	1.22	1.21	1.14

5.- Teniendo en cuenta que el error estimado para el factor de separación es de ± 0.04 y examinando los valores de α para los distintos casos, podemos decir que el factor de separación depende principalmente del equilibrio líquido-vapor de las disoluciones y no de la membrana ni de su tamaño de poro, que concuerda con lo encontrado por otros autores.

5.3 Medidas en contacto directo

La otra modalidad utilizada en este trabajo fue la de destilación en membranas en contacto directo. Como se ha explicado anteriormente consiste en condensar los vapores, transportados a través de la membrana, en el seno de un líquido que circula, en nuestro caso, tangencialmente a la membrana.

Los experimentos se realizaron usando una sola bomba peristáltica, que impulsaba simultáneamente al alimento y al permeado a través de la célula, minimizándose así las diferencias de presión y caudal entre ambos lados de la membrana. Aún así, había alguna diferencia que producía un abombamiento de la membrana ya que el circuito no era totalmente simétrico. Para evitar este fenómeno se colocaron soportes a ambos lados de la membrana. Estos soportes eran mallas de acero inoxidable de luz 1 mm², como se explicó en el apartado 2.2.1.2. Debido al diseño de los marcos de la célula (ver Fig. 2.2.3), el flujo tangencial de los líquidos a ambos lados de la membrana fue en corriente paralela.

En el transcurso del tiempo de medida, de 8 a 10 horas dependiendo de los parámetros del proceso, se observó que el volumen de disolución transportado a través de la membrana era lineal con el tiempo, con unos coeficientes de determinación, r^2 , iguales o superiores a 0.996 para al menos 10 pares de datos. En estas curvas se apreciaba una pequeña disminución de la pendiente a lo largo del tiempo. Para examinar esta tendencia se realizó un experimento más largo, de 36 h, y se realizó un análisis estadístico. Se comprobó que el mejor ajuste de la curva de la masa transportada a través de la membrana frente al tiempo era el lineal. Por tanto, los flujos de masa se determinaron a partir de las pendientes de la evolución temporal de los volúmenes de los depósitos, multiplicados por la densidad en ese instante y por unidad de área de la membrana, en función de tiempo. También,

análogamente a las medidas con “gap” de aire, se midieron en cada toma de datos las densidades del alimento y del permeado; pero en esta modalidad, ambas densidades corresponden a las de las disoluciones en los depósitos.

En la Fig. 5.3.1 se muestra un ejemplo de las curvas de las densidades, del alimento y del permeado, en función del tiempo para el caso de la disolución acuosa de alcohol isopropílico a distintas diferencias de temperaturas. En ella se observa que la densidad del alimento aumenta con el tiempo, mientras que la densidad del permeado disminuye, llegando a coincidir ambas densidades en un momento dado. Esto significa que la concentración de alcohol disminuye en el alimento y aumenta en el permeado [25]. Además, se observa que las densidades del alimento y del permeado tienden a un valor estacionario. Este valor, para el caso del alimento, es mayor conforme aumenta la diferencia de temperaturas, mientras que para el permeado ocurre lo contrario.

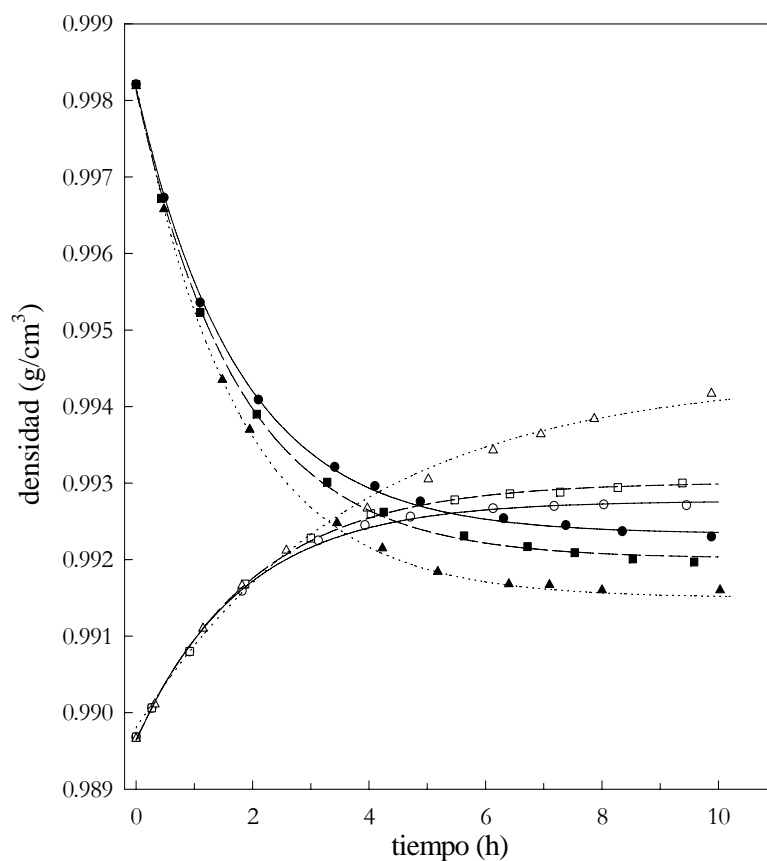


Fig. 5.3.1: Evolución de la densidad en el tiempo para distintas diferencias de temperaturas. $t_m=40^\circ\text{C}$, membrana PVDF22, concentración inicial de alcohol isopropílico en agua = 5% en peso, velocidad de paso=1.4 cm/s. Los símbolos vacíos corresponden al alimento y los símbolos llenos corresponden al permeado. (● $\Delta t=5^\circ\text{C}$, ■ $\Delta t=10^\circ\text{C}$ y ▲ $\Delta t=20^\circ\text{C}$). Las líneas corresponden a los ajustes empíricos.

Las curvas de la densidad en función del tiempo se han ajustado, empíricamente, a la ecuación

$$\frac{\rho - \rho_{\infty}}{\rho_o - \rho_{\infty}} = e^{-t/\tau}, \quad (5.3.1)$$

donde ρ , ρ_o , y ρ_{∞} corresponden a las densidades en el instante (t), en el inicial ($t = 0$) y en el estado estacionario ($t \rightarrow \infty$) respectivamente, y τ es un parámetro de ajuste. Los coeficientes de correlación fueron iguales o superiores a 0.992 para al menos 10 puntos en todos los casos estudiados.

El punto de corte en cada experimento se determinó igualando las ecuaciones correspondientes. Se observó que la densidad en el punto de corte está en el entorno de un mismo valor, que corresponde a $0.99252 (\pm 0.00012) \text{ g/cm}^3$ y que equivale a un 3% en peso de alcohol isopropílico, para las 20 medidas realizadas. El tiempo correspondiente a cada punto de corte disminuye conforme aumenta la diferencia de temperaturas aplicada y la temperatura media, siendo Δt el factor más importante.

Si se parte de la misma concentración a ambos lados de la membrana es posible, mediante destilación en membranas en contacto directo, obtener dos disoluciones de diferentes concentraciones a ambos lados de la membrana [26]. Por ejemplo, si partimos de una concentración del 3% en peso de alcohol isopropílico en agua, igual para los dos lados de la membrana PVDF22, e imponemos una diferencia de temperaturas de 20°C y una temperatura media de 40°C , obtenemos en el lado del alimento una disolución acuosa de alcohol isopropílico del 1.9% en peso mientras que en el lado del permeado la concentración de alcohol isopropílico en agua es de 3.6% en peso. Una medida de este efecto es el factor de separación, β , análogo al definido en la destilación en membranas con “gap” de aire pero a partir de los valores de la densidad cuando $t \rightarrow \infty$ (ρ_{∞}), como

$$\beta = \frac{\left(x_{\infty} / (1 - x_{\infty}) \right)_P}{\left(x_{\infty} / (1 - x_{\infty}) \right)_F}, \quad (5.3.2)$$

donde x_{∞} es la fracción en peso del alcohol en el estado estacionario, obtenida a partir de la ρ_{∞} del ajuste, y los subíndices P y F se refieren al permeado y al alimento respectivamente.

Se han efectuado dos series de medidas, donde se han variado la temperatura media desde 25°C hasta 45°C y la diferencia de temperaturas de 5°C a 20°C , usando dos alimentos

diferentes: agua destilada y una disolución acuosa del 5% en peso de alcohol isopropílico. En los dos casos, el líquido en el lado frío fue agua destilada y los volúmenes iniciales fueron: 2 litros en el depósito caliente y 1 litro en el depósito frío.

5.3.1 Influencia de la temperatura

Se ha estudiado la influencia en los flujos de masa de la temperatura media y de la diferencia de temperaturas. Las temperaturas se midieron en el tubo interior de los marcos, tal como se muestra en la Fig. 2.2.3, cada vez que se realizaba una toma de datos. También se ha calculado el factor de separación, β , en cada experimento.

En la Fig. 5.3.2 se muestra el flujo de masa en función de la temperatura media para el caso de una disolución acuosa de alcohol isopropílico en el alimento. Todas las curvas se han ajustado, satisfactoriamente, a una función tipo Arrhenius [27, 28], análogamente a las curvas para el caso de “gap” de aire, obteniéndose unos coeficientes de correlación iguales o superiores a 0.994 para 5 pares de datos. Los resultados de los ajustes se han representado en línea continua en la misma figura. Se ha comprobado que los flujos de masa obtenidos a partir de los cambios del volumen en el tiempo en el depósito caliente son prácticamente iguales a los obtenidos a partir de la evolución en el tiempo del volumen en el depósito frío, salvo errores experimentales.

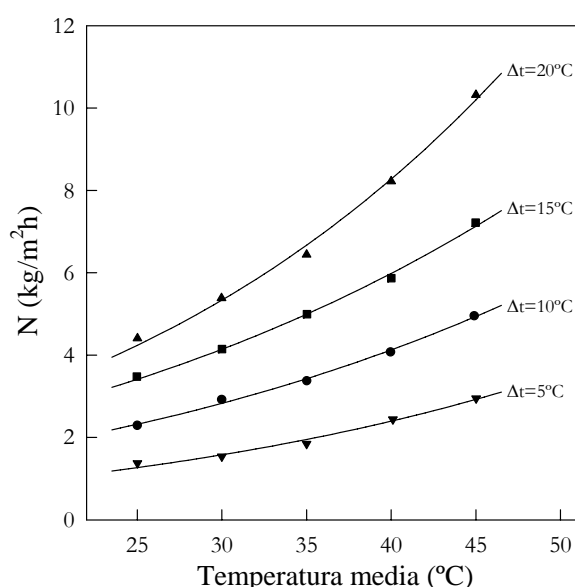


Fig. 5.3.2: Flujo de masa en función de la temperatura media para varias diferencias de temperaturas. Membrana PVDF22, velocidad de paso=1.4 cm/s, disoluciones acuosas de alcohol isopropílico ($C_0=5\%$ en peso). Con líneas continuas aparecen los ajustes a una función tipo Arrhenius.

Los flujos de masa se han representado frente a la diferencia de temperaturas en la Fig. 5.3.3 a diferentes temperaturas medias. Estos puntos, igual que en el caso de “gap” de aire, se han ajustado a una función lineal obteniéndose unos coeficientes de determinación iguales o superiores a 0.995 para 4 puntos.

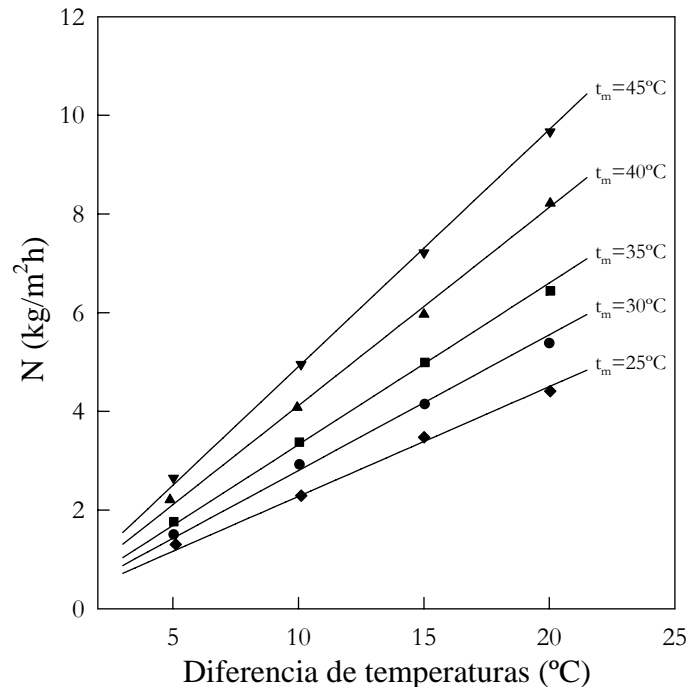


Fig. 5.3.3: Flujo de masa en función de la diferencia de temperaturas para distintas temperaturas medias. Membrana PVDF22, velocidad de paso=1.4 cm/s, disoluciones acuosas de alcohol isopropílico ($C_0=5\%$ en peso). Con líneas continuas aparecen los ajustes lineales.

Respecto a los factores de separación, β , se observa que éstos crecen conforme aumenta la diferencia de temperaturas, manteniéndose la temperatura media fija (ver Tabla 5.3.1). Si se tiene en cuenta que el error estimado del factor de separación es de ± 0.09 no se observa una dependencia clara con la temperatura media para un misma diferencia de temperaturas.

Tabla 5.3.1: Factores de separación, β , en la modalidad de contacto directo, para distintas temperaturas medias y diferencias de temperaturas. Membrana PVDF22, velocidad de paso=1.4 cm/s, disoluciones acuosas de alcohol isopropílico ($C_0=5\%$ en peso).

T_m (°C)	$\Delta t=5^\circ\text{C}$	$\Delta t=10^\circ\text{C}$	$\Delta t=15^\circ\text{C}$	$\Delta t=20^\circ\text{C}$
25.0	1.11	1.23	1.47	1.65
30.0	1.11	1.19	1.43	1.65
35.0	1.09	1.22	1.39	1.84
40.0	1.12	1.27	1.48	1.89
45.0	1.13	1.27	1.53	1.88

5.3.2 Influencia de la concentración inicial

Si se comparan los flujos de masa obtenidos cuando el alimento es agua destilada y cuando es una disolución acuosa de alcohol isopropílico, tal como se muestra en la Tabla 5.3.2, se observa que los flujos de masa totales siempre aumentan cuando existe alcohol en el alimento, para todas las temperaturas medias y diferencias de temperaturas. Ésto es debido a que la presión de vapor de agua pura es menor que la presión total de una disolución acuosa de alcohol a la misma temperatura y, por tanto, los flujos de masa deben ser menores.

Tabla 5.3.2: Comparación de los flujos de masa en función del tipo de alimento para varias temperaturas medias y diferencias de temperaturas. Disolución acuosa de alcohol isopropílico ($C_0=5\%$ en peso) en el lado del alimento y agua destilada en el lado del permeado, o agua destilada en ambos lados. Membrana PVDF22, velocidad de paso= 1.4 cm/s .

t_m (°C)	Δt (°C)	N (5% en peso de isopropanol) ($\text{kg/m}^2\text{h}$)	N (agua destilada) ($\text{kg/m}^2\text{h}$)
35	10	3.03 (± 0.04)	2.962 (± 0.015)
35	20	6.31 (± 0.05)	6.22 (± 0.04)
40	10	3.33 (± 0.06)	3.21 (± 0.03)
40	20	8.10 (± 0.04)	8.045 (± 0.013)
45	20	9.97 (± 0.06)	9.70 (± 0.04)

Por último, en la Tabla 5.3.3, se comparan los flujos de masa obtenidos en la modalidad de contacto directo y con “gap” de aire en las mismas condiciones experimentales. En todos los casos se observa que el flujo de masa de agua destilada es mayor con la modalidad de contacto directo que con la de “gap” de aire. Lo mismo ocurre cuando se utilizan disoluciones acuosas de alcoholes. Ésto es debido a que los coeficientes de transferencia de masa son mayores para contacto directo que para “gap” de aire como se verá en el siguiente capítulo.

Tabla 5.3.3: Comparación de los flujos de masa ($\text{kg/m}^2\text{h}$) para el caso de agua destilada, obtenidos en destilación en membranas con “gap” de aire de 1 mm de espesor y en contacto directo para diferentes temperaturas medias y diferencias de temperaturas. Membrana PVDF22, velocidad de paso = 1.4 cm/s .

	$t_m=32.5^\circ\text{C}$ $\Delta t=10^\circ\text{C}$	$t_m=32.5^\circ\text{C}$ $\Delta t=20^\circ\text{C}$	$t_m=42.5^\circ\text{C}$ $\Delta t=10^\circ\text{C}$	$t_m=42.5^\circ\text{C}$ $\Delta t=15^\circ\text{C}$	$t_m=42.5^\circ\text{C}$ $\Delta t=20^\circ\text{C}$
Contacto directo	2.835 (± 0.007)	5.84 (± 0.03)	4.221 (± 0.022)	6.22 (± 0.03)	8.55 (± 0.05)
“Gap” de aire	1.874 (± 0.004)	3.930 (± 0.012)	3.07 (± 0.06)	4.257 (± 0.024)	6.859 (± 0.017)

Aunque la determinación de los factores de separación para las dos modalidades de destilación en membranas empleadas en este trabajo han sido diferentes (ver ecuaciones (5.2.1) y (5.3.2)), el significado de separación es el mismo y, por lo tanto, se pueden comparar los factores de separación en las mismas condiciones de concentración, temperatura, velocidad de paso, membrana, etc. Como se ha visto experimentalmente, para las dos modalidades, la temperatura media no influye en el factor de separación y, por tanto, se han tomado los valores promedios de todas las temperaturas medias para un misma diferencia de temperaturas, velocidad de paso y concentración de alcohol isopropílico. Para las medidas en contacto directo, se ha tomado como concentración de alcohol la que corresponde a la del punto de corte (3% en peso de alcohol isopropílico) y se ha comparado con las medidas con “gap” de aire a esa concentración, para la misma membrana. Los factores de separación para varias diferencias de temperaturas se muestran en la Tabla 5.3.4. Se observa que, excepto para $\Delta t=20^{\circ}\text{C}$, el factor de separación es mayor para la modalidad con “gap” de aire que con la de contacto directo.

Tabla 5.3.4: Comparación entre los factores de separación con “gap” de aire (espesor 1 junta de 1mm) y en contacto directo para la membrana PVDF22 y disoluciones acuosas de alcohol isopropílico del 3% en peso, para varias diferencias de temperaturas.

	$\Delta t=5^{\circ}\text{C}$	$\Delta t=10^{\circ}\text{C}$	$\Delta t=15^{\circ}\text{C}$	$\Delta t=20^{\circ}\text{C}$
Contacto directo	1.11	1.24	1.46	1.78
“Gap” de aire	1.26	1.45	1.60	1.76

5.4 Medidas de la conductividad térmica de la membrana

Se utilizó el disco de Lees modificado tal como se explicó en la sección 2.6.2. El protocolo de medida seguido fue el siguiente; se montó el dispositivo con el número de membranas a medir y se colocaron cinco termopares: tres en los diferentes discos como se mostró en la Fig. 2.6.2, y dos más para medir la temperatura ambiente debajo y encima del disco. Se observó que los cambios de la temperatura ambiente en esas dos zonas eran de centésimas de grado. La temperatura ambiente se tomó como la media de esas dos temperaturas. A continuación se conectó la resistencia a la fuente de corriente continua, aplicándose una diferencia de potencial de 29.7 V y una intensidad de 0.16 A. Antes y después de realizar la medida se anotó el voltaje y la intensidad, para comprobar que

habían permanecido constantes en todo el experimento. Se esperó durante una hora para asegurarse que se había llegado al estado estacionario (en los primeros experimentos se tomaron datos desde el principio, y se observó que a partir de una media hora el sistema alcanzaba el estado estacionario). Una vez alcanzado éste, se preparó la mezcla de hielo y agua y se introdujo en ella un bloque de cobre y, en sendos orificios practicados en él y llenos de aceite de silicona, se introdujeron las soldaduras frías de los termopares. La lectura de las diferencias de potenciales de los termopares medidas con el multímetro se realizó con ayuda del programa de ordenador indicado anteriormente. Se realizaron 100 barridos a una velocidad de 9 s/canal. Cada medida duró una hora y cuarto.

Se representó la diferencia de potencial de los termopares en función de la inversa del tiempo de los últimos 50 puntos y se ajustó a una línea recta, obteniéndose que la pendiente no era significativa estadísticamente, es decir, la función era una constante. Un ejemplo de estas curvas aparece en la Fig. 5.4.1, donde se muestran las medidas realizadas para 3 y 9 membranas de PVDF22. Se observa que al aumentar el número de membranas aumenta la diferencia de temperaturas entre los discos. Se tomó la diferencia de potencial de cada termopar como la ordenada en el origen, que corresponde al valor cuando el tiempo tiende a infinito y, mediante la interpolación en las tablas del voltaje termoeléctrico - temperatura de la ITS-90, se calculó la temperatura.

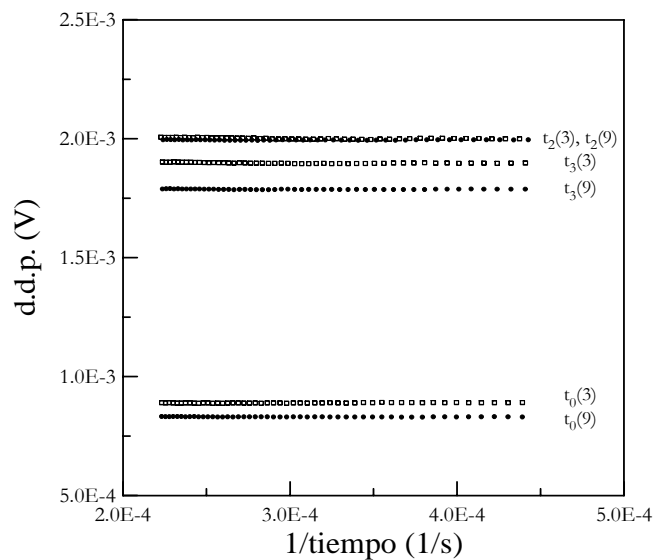


Fig. 5.4.1: Diferencia de potencial en función de la inversa del tiempo para la membrana PVDF22. t_2 , t_3 corresponden a los termopares situados en las posiciones 2 y 3 del disco de Lees modificado (ver Fig. 2.6.2) y t_0 es la temperatura medida con el termopar situado en el ambiente. Entre paréntesis aparece el número de membranas usado en cada caso.

La temperatura ambiente varió en cada medida, por lo que fue importante para los cálculos posteriores, medirla en cada caso. También se puede apreciar que la temperatura en el disco superior (t_2) apenas varió de una medida a otra. Este comportamiento es lógico ya que siempre se aplicó la misma potencia a la resistencia y al no variar mucho las condiciones externas, la temperatura permaneció prácticamente constante.

Antes de realizar las medidas con las membranas se comprobó el buen funcionamiento del dispositivo midiendo la conductividad térmica de un material aislante, cedido por el Instituto del Frío (CSIC). Se comparó el valor medido en el Instituto del Frío ($k = 0.0456$ W/mK) con el valor obtenido con nuestro dispositivo, a partir de la pendiente de la resistencia térmica en función del número de capas, tal como se explicó en la sección 4.5, y los resultados fueron: $k = 0.0450$ W/mK, si se ajustan los puntos experimentales a una función lineal con término independiente ($y = mx+b$) y $k = 0.0405$ W/mK, si se ajustan a una función lineal sin término independiente ($y = mx$).

Verificado el dispositivo y el método de ajuste, se procedió a medir la conductividad térmica de 3, 5, 7 y 9 membranas de: PVDF22, PVDF45, PTFE20, PTFE45 y PTFS20. Se determinó para cada experimento la conductividad térmica de la membrana a partir de la ecuación (4.5.2) y se calculó la resistencia térmica ajustándose ésta a una función lineal con y sin término independiente frente al número de membranas (ecs. (4.5.5) ó (4.5.6)). En la Fig. 5.4.2 se muestran dichos ajustes (en línea continua), cuando se tiene en cuenta el término independiente, para todas las membranas estudiadas en este trabajo. Se observa que las membranas de PVDF presentan un comportamiento análogo entre ellas e independiente del tamaño de poro, mientras que para las membranas de PTFE la resistencia térmica aumenta al crecer el tamaño de poro y, también, cuando la membrana está soportada con PP.

La pendiente de estas rectas es igual a δ/Ak (donde δ , A y k son el espesor, el área y la conductividad térmica de la muestra, respectivamente), y de ella podemos obtener el valor de k/δ , que es un parámetro importante en los procesos de destilación en membranas. Según la literatura consultada [27], este valor está en el rango de 200 a 600 W/m²K y nuestros resultados oscilan entre $k/\delta \cong 270$ W/m²K para la membrana PTFS20 y $k/\delta \cong 510$ W/m²K para las membranas de PVDF.

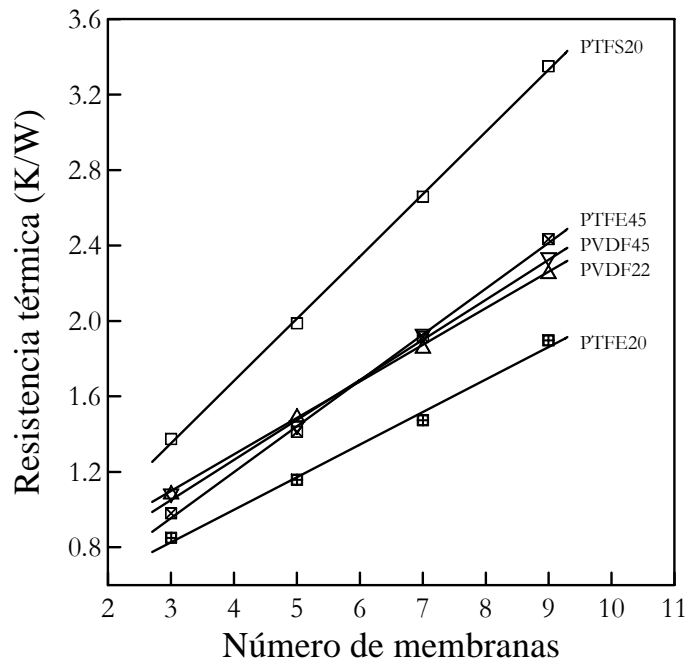


Fig. 5.4.2: Resistencia térmica en función del número de membranas para diferentes tipos de membranas.

Los valores de la conductividad térmica para 3, 5, 7 y 9 membranas calculados con la ecuación (4.5.2) y los obtenidos mediante el ajuste lineal, con y sin término independiente, de la resistencia térmica frente al número de membranas se muestran en la Tabla 5.4.1. De los resultados obtenidos se desprende que al aumentar el tamaño de poro la conductividad térmica de la membrana disminuye en los dos tipos de membranas estudiados. También se observa que k crece al aumentar el número de membranas, para todos los casos. Este comportamiento podría indicar que al aumentar el número de membranas, el espesor de la muestra se hace lo suficientemente grande para que la conductividad térmica del material predomine sobre la de las capas de aire entre la muestra y los discos de cobre, suponiendo que las capas de aire entre las membranas son prácticamente despreciables. En los ajustes con término independiente (ecuación 4.5.6) suponemos que este término engloba las resistencias térmicas que existen entre la muestra y los discos del dispositivo y que la conductividad térmica de la membrana calculada a partir de este ajuste es la correspondiente a la de la membrana cuando no influye el espesor de la muestra.

Si se tienen en cuenta los errores promedio de las conductividades térmicas obtenidos en los anteriores ajustes, estimados alrededor del 15-20%, se desprende que la diferencia entre los valores de las conductividades térmicas de las membranas obtenidos a partir de los ajustes con y sin término independiente caen dentro de los márgenes de error.

Tabla 5.4.1: Valores de la conductividad térmica de las membranas obtenidos con diferentes ajustes, a partir de las medidas experimentales de k_n para 3, 5, 7 y 9 membranas. Los errores de las medidas se han calculado por transmisión de errores [29]. El coeficiente de determinación, r^2 , fue superior a 0.993 en todos los casos para los 4 puntos que se ajustaron.

Membranas	k_n (W/mK) (ec. (4.2.2))		k calculado a partir de R_n^T ($y=mx+b$) (W/mK)	k calculado a partir de R_n^T ($y=mx$) (W/mK)
PVDF22	$k_3=0.0301$	$k_5=0.0368$	(0.057 ± 0.004)	(0.041 ± 0.013)
	$k_7=0.0412$	$k_9=0.0437$		
PVDF45	$k_3=0.0306$	$k_5=0.0382$	(0.052 ± 0.005)	(0.040 ± 0.009)
	$k_7=0.0399$	$k_9=0.0424$		
PTFS20	$k_3=0.0360$	$k_5=0.0415$	(0.050 ± 0.004)	(0.043 ± 0.007)
	$k_7=0.0434$	$k_9=0.0443$		
PTFE20	$k_3=0.0241$	$k_5=0.0295$	(0.039 ± 0.006)	(0.031 ± 0.008)
	$k_7=0.0324$	$k_9=0.0324$		
PTFE45	$k_3=0.0233$	$k_5=0.0290$	(0.031 ± 0.003)	(0.028 ± 0.004)
	$k_7=0.0278$	$k_9=0.0282$		

Finalmente, se repitieron las medidas para las membranas PTFS20 y PVDF22 colocando debajo de las membranas una muestra “dormida”, en este caso un disco de teflón de 2 mm de espesor. Las medidas se muestran en la Fig. 5.4.3 donde aparecen los ajustes obtenidos con línea continua, y las conductividades térmicas para la membrana y para el teflón, obtenidas del ajuste, se recogen en la Tabla 5.4.2. Comparando las conductividades térmicas de la membrana que aparecen en las Tablas 5.4.1 y 5.4.2 se observa que los valores obtenidos utilizando una muestra “dormida” coinciden con los calculados empleando el ajuste con término independiente; ésto nos indica que dichos valores calculados son independientes del espesor de la muestra y de la inhomogeneidad de los contactos térmicos.

Tabla 5.4.2: Conductividad térmica de la membrana y del teflón obtenidos por el ajuste lineal de la resistencia térmica en función del número de membranas con una muestra “dormida” (teflón 2 mm).

Membranas	k_m (W/mK)	$k_{\text{teflón}}$ (W/mK)
PTFS20	0.053	0.100
PVDF22	0.057	0.101

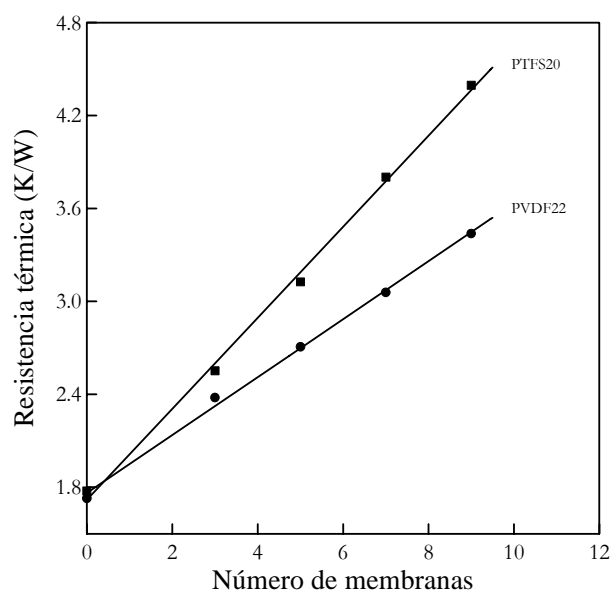


Fig. 5.4.3: Resistencia térmica en función del número de membranas, para las de PTFS20 y las de PVDF22, utilizando una muestra “dormida” (un disco de teflón de 2 mm de espesor).

5.5 Bibliografía

- [1] G.C. Sarti, C. Gostoli y S. Matulli; “Low energy cost desalination processes using hydrophobic membranes”; *Desalination*, **56** (1985) 277-286.
- [2] G.C. Sarti y C. Gostoli; “Use of hydrophobic membranes in thermal separation of liquid mixtures: theory and experiments”; *Membranes & Membrane Processes*, Plenum Press, (1986) 349-360.
- [3] R.W. Schofield, A.G. Fane y C.J.D. Fell; “Heat and mass transfer in membrane distillation”; *J. of Membrane Sci.*, **33** (1987) 299-313.
- [4] S. Bandini, C. Gostoli y G.C. Sarti; “Role of heat and mass transfer in membrane distillation process”; *Proc. 12th Int. Symp. on Desalination & water reuse.*, Malta (1991) 92-105.
- [5] K.W. Lawson y D.R. Lloyd; “Review. Membrane distillation”; *J. of Membrane Sci.*, **124** (1997) 1-25.
- [6] K. Smolders y A.C.M. Franken; “Terminology for membrane distillation”; *Desalination*, **72** (1989) 249-262.
- [7] W.J. Koros, Y.H. Ma y T. Shimidzu; “Terminology for membranes and membrane processes”; *J. of Membrane Sci.*, **120** (1996) 149-159.
- [8] F.A. Banat y J. Simandl; “Theoretical and experimental study in membrane distillation”; *Desalination*, **95** (1994) 39-52.
- [9] J.M. Ortiz de Zárate, A. Velázquez, L. Peña y J.I. Mengual; “Influence of temperature polarization on separation by membrane distillation”; *Sep. Sci. Technol.*, **28** (1993) 1421-1436.

- [10] M.A. Izquierdo-Gil, M.C. García-Payo y C. Fernández-Pineda; “Concentración de disoluciones acuosas de azúcares empleando destilación, con “gap” de aire, a través de membranas”; *XXV Reunión Bienal de la R.S.E.F.*, Santiago de Compostela, Septiembre (1995).
- [11] A. Velázquez y J.I. Mengual; “Temperature polarization coefficients in membrane distillation”; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34** (1995) 585-590.
- [12] R.W. Schofield, A.G. Fane, C.J.D. Fell y R. Macoun; “Factors affecting flux in membrane distillation”; *Desalination*, **77** (1990) 279-294.
- [13] J.M. Ortiz de Zárate, F. García-López y J.I. Mengual; “Temperature polarization in non-isothermal mass transport through membranes”; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86** (1990) 2891-2896.
- [14] M. Tasaka, T. Mizuta y O. Sekiguchi; “Mass transfer through polymer membranes due to a temperature gradient”; *J. of Membrane Sci.*, **54** (1990) 191-204.
- [15] N. Pagliuca, U. Bencivenga, D.G. Mita, G. Perna y F.S. Gaeta; “Isothermal and non-isothermal water transport in porous membranes. II. The steady state”; *J. of Membrane Sci.*, **33** (1987) 1-25.
- [16] R.J. Schofield, A.G. Fane y C.J.D. Fell; “Membrane distillation: a novel evaporative process”; *Proc. 13th Australian Chem. Eng. Conf.*, Perth, Agosto (1985).
- [17] J.I. Mengual, J.M. Ortiz de Zárate, L. Peña y A. Velázquez; “Osmotic distillation through porous hydrophobic membranes”; *J. of Membrane Sci.*, **82** (1993) 129-140.
- [18] A.C.M. Franken; “Membrane distillation: a new approach using composite membranes” capítulo IV; *Tesis doctoral*, (1988) 74-77.
- [19] M.C. García-Payo, M.A. Izquierdo-Gil y C. Fernández-Pineda; “Destilación a través de membranas, con “gap” de aire, de disoluciones acuosas de alcoholes”, *XXV Reunión Bienal de la R.S.E.F.*, Santiago de Compostela, Septiembre (1995).
- [20] A.S. Jönsson, R. Wimmerstedt y A.C. Harrysson; “Membrane distillation. A theoretical study of evaporation through microporous membranes”; *Desalination*, **56** (1985) 237-249.
- [21] J. Gliński; *Comunicación privada*.
- [22] H. Udriot; “Distillation transmembranaire” capítulo IV; *Tesis doctoral*, (1990) 86-87.
- [23] M. Tomaszewska; “Concentration of the extraction fluid from sulfuric acid treatment of phosphogypsum by membrane distillation”; *J. of Membrane Sci.*, **78** (1993) 277-282.
- [24] M.H.V. Mulder y C.A. Smolders; “Continuous ethanol production controlled by membrane processes”; *Process Biochemistry*, Abril (1986) 35-39.
- [25] D.G. Mita, S. Rossi, U. Bencivenga, N. Pagliuca, A. D’Acunto, F. Peluso y F.S. Gaeta; “Matter transport due to concentration gradients in unselective porous membranes: fundamental and experimental aspects”; *J. of Membrane Sci.*, **115** (1996) 191-206.
- [26] Y. Fujii, S. Kigoshi, H. Iwatani y M. Aoyama; “Selectivity and characteristics of direct contact membrane distillation type experiment. I. Permeability and selectivity through dried hydrophobic fine porous membranes”; *J. of Membrane Sci.*, **72** (1992) 53-72.
- [27] K.W. Lawson y D.R. Lloyd; “Membrane distillation. II. Direct contact MD”; *J. of Membrane Sci.*, **120** (1996) 123-133.

-
- [28] Z. Honda, H. Komada, K. Okamoto y M. Kai; “Non-isothermal mass transport of organic aqueous solution in hydrophobic porous membrane”; *Membranes & Membrane Processes*, Plenum Press, (1986) 587-594.
- [29] V.P. Spiridonov y A.A. Lopatkin; “Tratamiento matemático de datos físico-químicos” capítulo V; *Ed. Mir*, (1973).

Capítulo 6

Aplicación de los modelos e interpretación de resultados

El objetivo principal de este capítulo es la aplicación de los modelos, expuestos en el capítulo 4, a los resultados obtenidos en los experimentos de destilación en membranas. De esta forma, trataremos de analizar los modelos, aproximaciones e hipótesis realizados en dicho capítulo.

En primer lugar, se ha estudiado la influencia del número de Reynolds en el flujo de masa a través de la membrana, para la modalidad de “gap” de aire, a partir de la relación entre el número de Reynolds y el coeficiente de transferencia de calor en la capa límite.

Utilizando las ecuaciones deducidas en la polarización de temperaturas, se han determinado los coeficientes de transferencia de calor en la capa límite, h_{ef} , y de masa a través de la membrana, $\langle C \rangle$, para las diferentes membranas, concentraciones iniciales de alcohol y modalidades de destilación en membranas empleadas en este trabajo. Igualmente, haciendo uso de la ley de Graham, se han obtenido los coeficientes de transferencia de masa para el alcohol y para el agua separadamente.

También, se han calculado los flujos de masa de agua y los de alcohol suponiendo que el único mecanismo de transporte es el debido a la difusión ordinaria de los vapores de agua y de alcohol a través del aire estancado y se han comparado con los flujos de masa

experimentales. Se ha observado que los flujos de masa de alcohol no son reproducibles con este modelo y se ha realizado un análisis de las hipótesis utilizadas.

Por último, en los apéndices al final del capítulo aparece un resumen del cálculo de los flujos de masa de agua y de alcohol experimentales, así como de las tablas y de las ecuaciones empíricas utilizadas para determinar los diferentes parámetros, característicos de las disoluciones y de la mezcla de vapores, necesarios para poder aplicar los modelos.

6.1 Influencia del número de Reynolds

El coeficiente de transferencia de calor en la capa límite, h , está relacionado con el número de Reynolds, Re , a través del número de Nusselt, Nu , que para la destilación en membranas se puede escribir como [1]

$$Nu = \frac{hd_e}{k} = \alpha Re^\gamma Pr^{1/3}, \quad (6.1.1)$$

donde α y γ son constantes características del módulo y del tipo de régimen (laminar o turbulento), Pr es el número de Prandtl, d_e y k son el diámetro equivalente y la conductividad térmica de la disolución respectivamente.

El número de Reynolds para un flujo estacionario en conducciones de sección rectangular viene dado por

$$Re = \frac{\langle v \rangle d_e \rho}{\mu}, \quad (6.1.2)$$

donde $d_e = 2 \frac{a \cdot b}{a + b}$, siendo a y b la anchura y el espesor del marco de la célula [2] (en nuestro caso 14.7 cm y 1.2 cm, respectivamente), y $\langle v \rangle$ es la velocidad media de paso de la disolución, de densidad ρ y viscosidad μ , a través de la célula.

Si se mantienen constantes todos los parámetros del sistema (la célula, la membrana, la temperatura media, la diferencia de temperaturas y la concentración inicial de alcohol) y se varía únicamente la velocidad de paso de la disolución a través de la célula se pueden realizar las siguientes aproximaciones en la ecuación (4.2.21):

a) Las presiones parciales de vapor de agua y de alcohol, así como sus derivadas respecto a la temperatura, evaluadas a la temperatura media se pueden suponer constantes. También se supone que $(k/\delta)_{ef}$ y $\langle C \rangle$ son constantes en primera aproximación.

b) En la destilación en membranas con “gap” de aire h_2 es mucho mayor que h_1 , por tanto, se puede tomar $h_{ef} \approx h_1$. Además, se supone h_2 constante ya que el flujo de permeado no varía mucho al variar la velocidad de paso y las demás variables de la ecuación (4.2.32) permanecen constantes.

Introduciendo la ecuación (6.1.1) en la ecuación (4.2.21) y suponiendo válidas todas las aproximaciones anteriores, podemos obtener una relación entre los flujos de masa de alcohol y de agua, y el número de Reynolds de la forma

$$\frac{1}{N_a \lambda_a + N_w \lambda_w} = A + \frac{B}{Re^\gamma}, \quad (6.1.3)$$

donde A y B son parámetros del ajuste, siendo λ_a y λ_w las entalpías de vaporización del alcohol y del agua respectivamente.

En las series de medidas usando la modalidad de “gap” de aire, para diferentes tipos de membranas y alcoholes, donde sólo se varió la velocidad de paso a través de la célula manteniendo constantes los demás parámetros, se han calculado los flujos de masa de alcohol y de agua, tal como se explica en el Apéndice A de este capítulo. En la Fig. 6.1.1 se ha representado la inversa de la suma de los flujos de masa por sus respectivas entalpías de vaporización frente a la inversa del número de Reynolds para la membrana PTFE20 y disoluciones acuosas de alcohol etílico. En línea continua aparece los ajustes obtenidos de la ecuación (6.1.3). Los valores de los parámetros de ajuste se muestran en la Tabla 6.1.1.

Tabla 6.1.1: Valores de los parámetros de ajuste a la ecuación (6.1.3) para la membrana PTFE20 a distintas temperaturas medias y diferencias de temperaturas. Disoluciones acuosas de alcohol etílico ($C_0=100\text{g/l}$). Entre paréntesis aparecen los errores estándares. r^2 es el coeficiente de correlación del ajuste.

	$t_m=30^\circ\text{C}, \Delta t=10^\circ\text{C}$	$t_m=40^\circ\text{C}, \Delta t=10^\circ\text{C}$	$t_m=40^\circ\text{C}, \Delta t=20^\circ\text{C}$
A ($\cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{s/J}$)	0.92 (± 0.04)	0.56 (± 0.05)	0.30 (± 0.02)
B ($\cdot 10^{-3}$)	4.78 (± 0.12)	4.21 (± 0.16)	2.08 (± 0.07)
γ	0.57 (± 0.08)	0.62 (± 0.15)	0.52 (± 0.12)
r^2	0.997	0.994	0.995

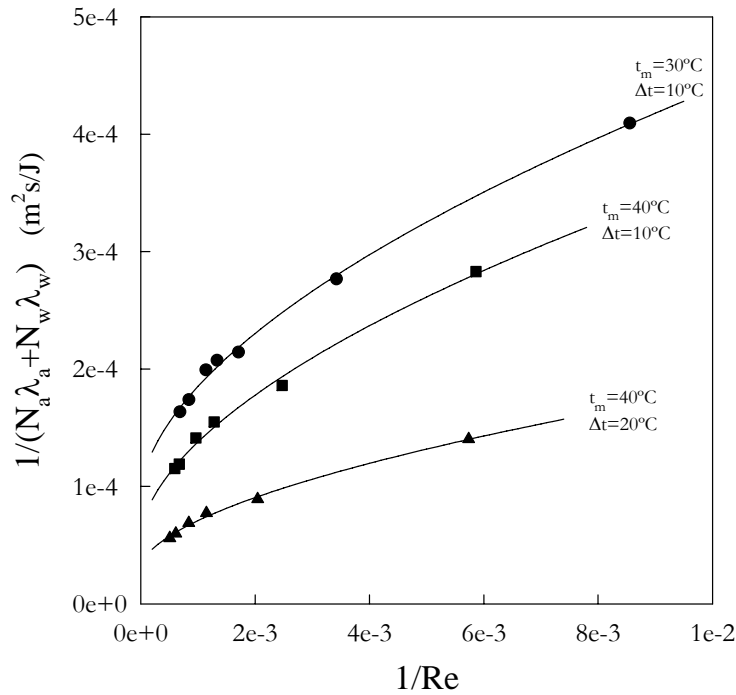


Fig. 6.1.1: Dependencia del flujo de masa total con el número de Reynolds para distintas t_m y Δt . Destilación en membranas con “gap” de aire. Membrana PTFE20, disolución acuosa de alcohol etílico a una concentración inicial de 100 g/l. Con línea continua se han representado los ajustes a la ecuación (6.1.3) a cada serie.

Como se puede observar en la Tabla 6.1.1 los valores de γ son muy parecidos para los tres casos. Ésto es lógico puesto que γ es un parámetro que depende de la geometría de la célula y del régimen del caudal de paso y, por tanto, los tres valores deben coincidir. El valor medio de γ es de $0.57 (\pm 0.15)$.

También se ha determinado la influencia del número de Reynolds en los flujos de masa para la membrana PVDF22 y para dos concentraciones de alcohol isopropílico en agua diferentes, tal como se muestra en la Fig. 6.1.2. Sin embargo, los ajustes nos dieron una γ mayor que 1. En la bibliografía consultada [2, 3], γ es un parámetro adimensional comprendido entre 0 y 1.

En principio, el parámetro γ para la membrana PVDF22 debería ser parecido al obtenido para la membrana PTFE20, dado que el marco de la célula es el mismo, si bien la superficie de la membrana, es decir su rugosidad y su distribución de poro, influyen [4]. Además, el rango de números de Reynolds barrido para la membrana de PVDF22 ha sido mucho menor que para la membrana de PTFE20 por lo que es posible que no hayamos barrido un rango lo suficientemente grande.

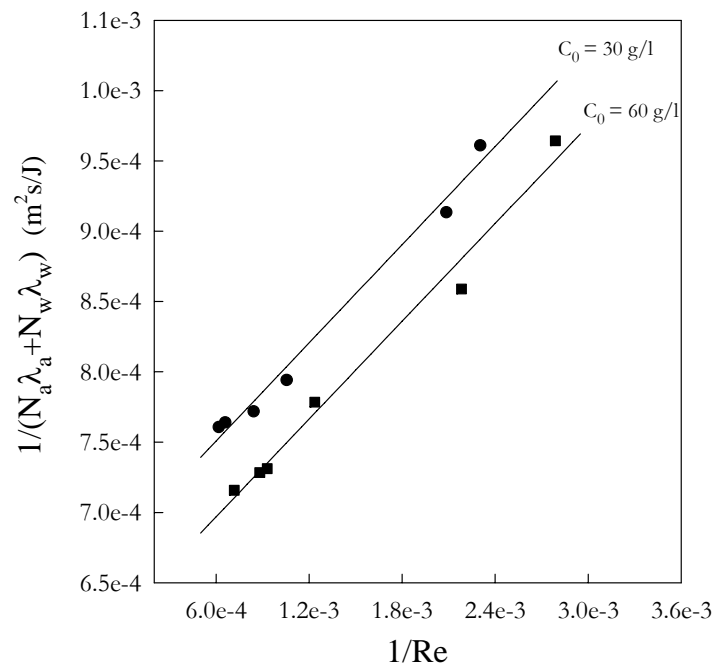


Fig. 6.1.2: Dependencia del flujo de masa total con el número de Reynolds para diferentes concentraciones iniciales de alcohol isopropílico. Destilación en membranas con “gap” de aire. Membrana PTVDF22, $t_m=27.5^\circ\text{C}$ y $\Delta t=5^\circ\text{C}$. Con línea continua se han representado los ajustes a la ecuación (6.1.3).

6.2 Polarización de temperaturas. Cálculo de los coeficientes de transferencia de masa y de calor

La descripción del flujo de masa transportado a través de la membrana a partir de la ecuación (4.2.21) permite establecer una relación entre dichos flujos y las pendientes de las presiones parciales de vapor con respecto a la temperatura. Schofield et al. [5] propusieron, para el caso de un solo componente (agua) en la modalidad de contacto directo, una ecuación similar para determinar los coeficientes de transferencias de masa y de calor. En este apartado vamos a calcular dichos coeficientes para disoluciones acuosas de alcoholes, donde los dos componentes son transportados a través de la membrana, a partir del ajuste lineal de la ecuación (4.2.21).

Si se representa $\frac{(t_F - t_P)}{N_a \lambda_a + N_w \lambda_w}$ en función de $\frac{1}{(\lambda_a (dP_a/dT)_{T_m} + \lambda_w (dP_w/dT)_{T_m})}$ y

se ajustan todos los puntos experimentales a una recta, la ordenada en el origen corresponde a $1/h_{ef}$ y, con este valor y la pendiente de la recta, se puede determinar $\langle C \rangle$.

Para las distintas series de medidas usando diferentes membranas y concentraciones de alcohol isopropílico, en las que en cada serie sólo se varió la temperatura media (20°C a 55°C) y la diferencia de temperaturas (5°C a 20°C) entre el marco y la placa de condensación de la célula, manteniendo todos los demás parámetros fijos, se han determinado por ajuste lineal h_{ef} y $\langle C \rangle$. En la Fig. 6.2.1 se muestra un ejemplo de los ajustes lineales obtenidos.

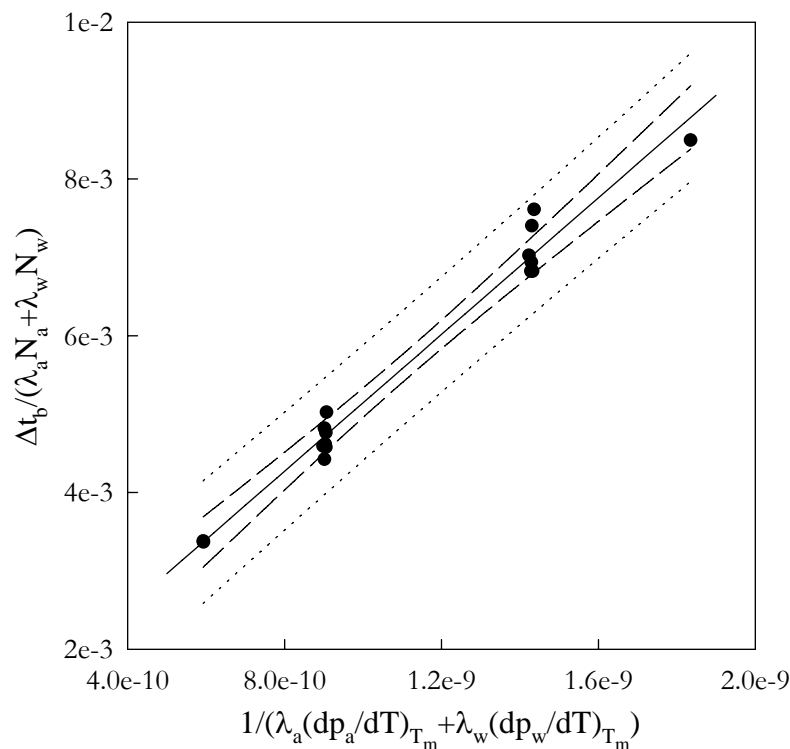


Fig. 6.2.1: Ajuste lineal a la ecuación (4.2.21) de los datos experimentales. Destilación en membranas con “gap” de aire, membrana PVDF22, $C_0 = 30$ g/l de alcohol isopropílico en agua. Se han representado con línea continua el ajuste lineal, y con línea discontinua y línea punteada los intervalos de confianza y de predicción al 95% respectivamente.

En todos los ajustes realizados se observa que los puntos experimentales presentan una cierta dispersión en sus ordenadas. Ésto es debido a que al calcular las pendientes de las presiones de vapor evaluadas a la temperatura media no se tiene en cuenta la diferencia de temperaturas. Además, se ha supuesto que el coeficiente de transferencia de masa a través de la membrana no depende de la temperatura y, como se señaló en el capítulo 4, éste depende débilmente de la temperatura. En la Fig. 6.2.1 también se observa que todos los puntos experimentales están dentro del intervalo de predicción.

Para poder calcular el valor promedio del coeficiente de transferencia de masa a través de la membrana, $\langle C \rangle$, es necesario estimar el valor del coeficiente de transferencia de calor

efectivo por conducción, $(k/\delta)_{ef}$, definido en la ecuación (4.2.19) para la modalidad de “gap” de aire como

$$\frac{1}{(k/\delta)_{ef}} = \frac{1}{(k_m/\delta)} + \frac{1}{(k_{gap}/d)},$$

donde k_{gap} es la conductividad térmica de la mezcla de vapores de agua y alcohol con el aire estancado en el “gap” de aire de espesor efectivo d , calculada tal como se explica en el Apéndice B, y k_m es la conductividad térmica de la membrana, de espesor δ , definida en la ecuación (4.2.9).

Las medidas de la conductividad térmica realizadas (apartado 5.4) corresponden a la conductividad térmica de la matriz más la del aire contenido en sus poros a la temperatura de medida, para la cual se va a suponer el valor medio de 47°C. Por tanto, la conductividad térmica de la membrana en los experimentos de destilación en membranas será la conductividad térmica medida más la diferencia entre la conductividad térmica de la mezcla de aire y vapores, a la temperatura media del experimento, y la del aire a 47°C, k^*_{aire} , por la fracción de volumen vacío, es decir,

$$k_m = (k_{medida} - \varepsilon k^*_{aire}) + \varepsilon k_{vapores+aire}.$$

No obstante, se comprueba que para el caso de “gap” de aire el término que más influye en $(k/\delta)_{ef}$ es el de la conductividad térmica de los vapores y aire en el hueco (“gap”) entre la membrana y la placa de condensación, (k_{gap}/d) .

En las Figs. 6.2.2 y 6.2.3 se comparan los ajustes lineales obtenidos para diferentes membranas. Para las membranas de PTFE sin soporte de distintos tamaños de poro se observa que sus pendientes son muy parecidas, siendo la pendiente mayor cuando la membrana está soportada con PP. También existe una diferencia apreciable entre las membranas de PVDF y las de PTFE a una misma concentración de alcohol isopropílico en agua.

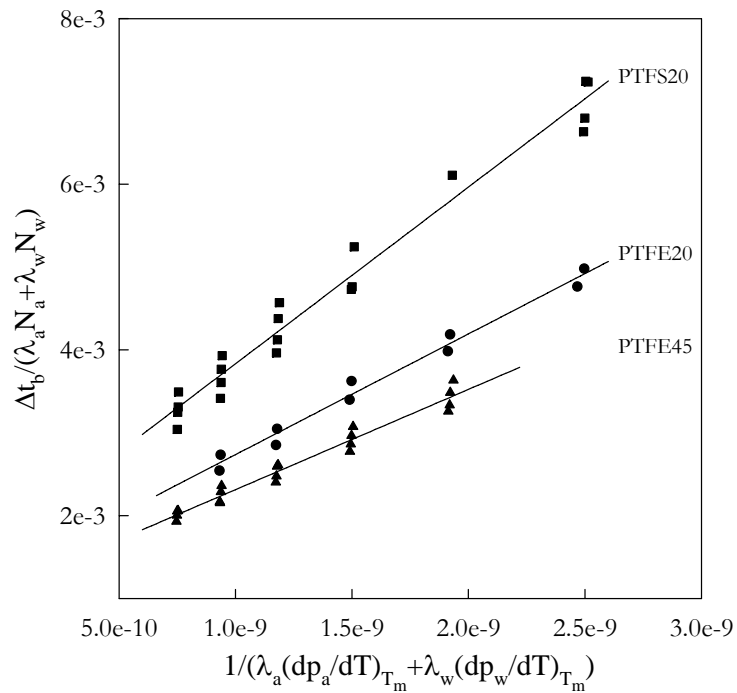


Fig. 6.2.2: Ajuste lineal a la ecuación (4.2.21) de los datos experimentales, línea continua. Membranas de PTFE con y sin soporte de PP. Destilación en membranas con “gap” de aire. $C_0=120$ g/l de alcohol isopropílico en agua.

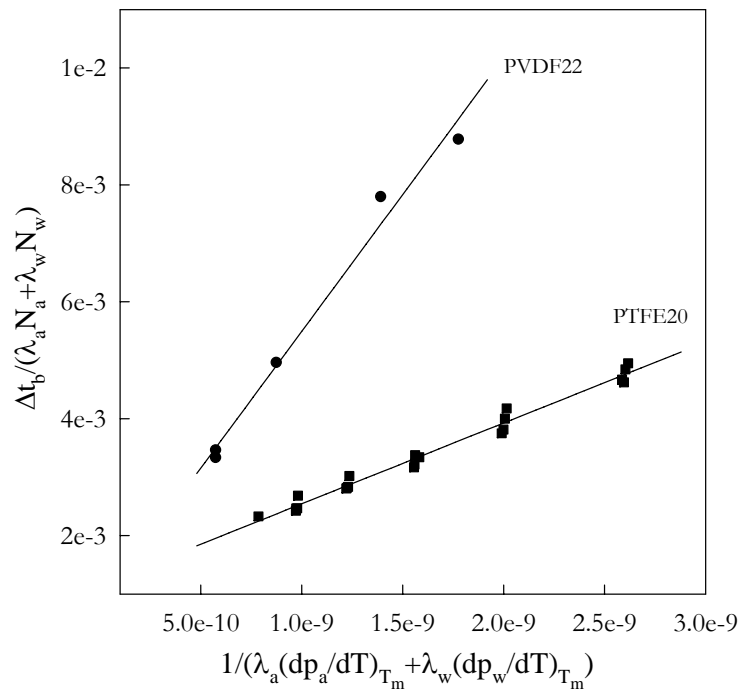


Fig. 6.2.3: Ajuste lineal a la ecuación (4.2.21) de los datos experimentales, línea continua. Destilación en membranas con “gap” de aire. Membranas PVDF22 y PTFE20. $C_0 = 60$ g/l de alcohol isopropílico en agua.

Se han calculado los coeficientes de transferencia de masa de agua y los de alcohol separadamente a partir del ajuste lineal de la ecuación (4.2.27), suponiendo válida la ley de Graham de la difusión. En la Fig. 6.2.4 se muestra un ejemplo de dichos ajustes, donde en abscisas se incluye la razón entre las masas molares del agua y del alcohol. Los coeficientes de transferencia de calor, h_{ef} , obtenidos con estos ajustes son los mismos que los calculados con la ecuación (4.2.21), observándose también la dispersión en ordenadas de los puntos experimentales.

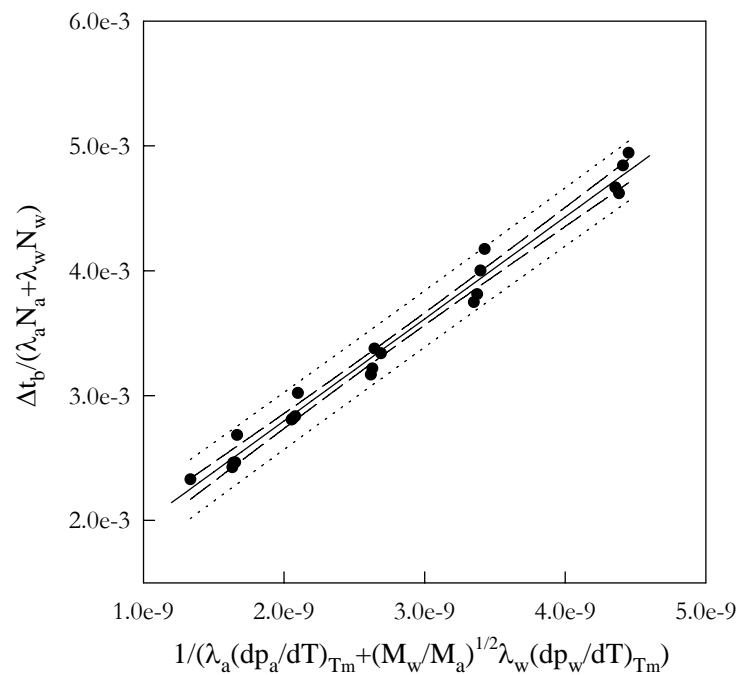


Fig. 6.2.4: Ajuste lineal a la ecuación (4.2.27) de los datos experimentales. Destilación en membrana con "gap" de aire. Membrana PTFE20, $C_0 = 60$ g/l de alcohol isopropílico en agua. Se han representado con línea continua el ajuste lineal y con línea discontinua y línea punteada los intervalos de confianza y de predicción al 95% respectivamente.

En la Tabla 6.2.1 aparecen los coeficientes de transferencia h_{ef} , $\langle C \rangle$, C_a y C_w obtenidos a partir de los ajustes lineales a las ecs. (4.2.21) y (4.2.27) para diferentes membranas y concentraciones de alcohol isopropílico en agua. Del estudio de los valores de los coeficientes de transferencia de calor efectivo, h_{ef} , se desprende que, para las mismas condiciones hidrodinámicas, concentraciones de alcohol y gama de temperaturas, el valor de h_{ef} varía de unas membranas a otras, siendo con la membrana PVDF22 con la que se obtienen valores más altos. Esta variación refleja una dependencia de h_{ef} con la rugosidad y la distribución de poros en la superficie de la membrana. En las membranas de

PTFE sin soporte, h_{ef} es mayor al aumentar el tamaño de poro, si bien hay que tener en cuenta que los errores estándares de h_{ef} son muy altos (entorno al 25%).

Tabla 6.2.1: Valores de h_{ef} , $\langle C \rangle$, C_w y C_a (si se tiene en cuenta la ley de Graham de la difusión) obtenidos a partir del ajuste de las ecuaciones 4.2.21 y 4.2.27, respectivamente. Destilación en membranas con “gap” de aire, usando 1 junta de teflón de 1mm de espesor. Disoluciones acuosas de alcohol isopropílico a diferentes concentraciones.

Membrana	Concentración inicial (g/l)	h_{ef} (W/m ² K)	$\langle C \rangle$ (10 ⁻⁷ kg/m ² sPa)	C_w (10 ⁻⁷ kg/m ² sPa)	C_a (10 ⁻⁷ kg/m ² sPa)
PVDF22	0	1402	-	2.3	-
	30	1275	2.4	2.2	4.1
	60	1225	2.2	2.1	3.7
	90	1129	2.2	2.0	3.6
PTFE20	60	861	7.5	7.0	12.7
	120	781	7.2	6.4	11.6
	180	637	6.8	5.9	10.8
PTFE45	120	906	8.7	7.8	14.2
PTFS20	120	588	4.9	4.4	8.1

Respecto al coeficiente de transferencia de masa promedio, $\langle C \rangle$, se observa que para las membranas de PTFE sin soporte es mayor que para la de PVDF22, debido posiblemente a la mayor porosidad y menor espesor de las primeras. Lo mismo ocurre si se comparan los valores de $\langle C \rangle$ obtenidos usando las membranas de PTFE con y sin soporte; aquí el coeficiente de transferencia de masa promedio, $\langle C \rangle$, es mayor cuando no están soportadas, posiblemente al ser menor el espesor de la membrana. Para el caso de C_a y C_w se observa un comportamiento análogo. El intervalo de confianza para los valores de los coeficientes de transferencia de masa se ha estimado entorno al 15-20%.

Si se analizan los coeficientes de transferencia de masa de agua y los de alcohol, C_a y C_w , se observa que en todos los casos los coeficientes para el alcohol son mayores que para el agua, lo que resulta lógico ya que el alcohol es más volátil que el agua y su masa molar es mayor. Si se comparan los valores de C_a y C_w , para distintas concentraciones iniciales de alcohol isopropílico en agua, se observa una ligera tendencia a disminuir conforme aumenta la concentración de alcohol. Examinando detenidamente la influencia de la concentración de alcohol en los flujos de masa, se comprueba que las pendientes de la presión parcial de vapor de agua prácticamente son constantes al variar la concentración de alcohol, mientras que para el alcohol estas pendientes aumentan fuertemente con la concentración. Por tanto, es de esperar que los flujos de masa de agua disminuyan al

aumentar la concentración de alcohol, ya que disminuye su coeficiente de transferencia de masa, C_w , mientras que los flujos de alcohol aumenten con la concentración de alcohol aunque sus coeficientes disminuyan porque el aumento de las pendientes de las presiones parciales de vapor es mayor. Por ejemplo, para el caso de la membrana PTFE20 a una temperatura media de 30°C y una diferencia de temperaturas de 10°C, los flujos de masa de agua fueron 11.90, 10.88 y 9.87 ($\cdot 10^{-4}$ kg/m²s) para las concentraciones de 60, 120 y 180 (g/l de alcohol isopropílico en agua) respectivamente, mientras que los flujos de masa de alcohol para esas concentraciones fueron 0.96, 1.78 y 2.51 ($\cdot 10^{-4}$ kg/m²s).

También se puede apreciar una pequeña variación del coeficiente de transferencia de masa, $\langle C \rangle$, C_a o C_w , con el tamaño de poro para las membranas PTFE20 y PTFE45, lo que podría dar a entender que existe una ligera dependencia de dicho coeficiente con la geometría del poro y, por tanto, posibles contribuciones de tipo Knudsen y de tipo Poiseuille en el flujo de masa.

El coeficiente de transferencia de calor en el lado del alimento, h_1 , se obtiene a partir del coeficiente de transferencia efectivo y del coeficiente de transferencia de calor en la película de condensación, h_2 (tal como se explicó en el apartado 4.2.1.1). Estos últimos coeficientes varían desde $1.1 \cdot 10^4$ hasta $2.1 \cdot 10^4$ (W/m²K); los valores mayores corresponden a la menor diferencia de temperaturas entre el alimento y el permeado sin observarse una dependencia significativa con la temperatura media.

Hay que recordar que se ha tomado la temperatura media del experimento como el valor medio de las correspondientes al alimento y al permeado, que no coincide con la temperatura media entre las de las interfases líquido-vapor, ya que los coeficientes de transferencia de calor en el lado del alimento, h_1 , y del permeado, h_2 , son muy diferentes (más de un orden de magnitud). Además, se sabe en general que los coeficientes de película para vapor de agua y vapores orgánicos, calculados por la teoría de Nusselt, son conservadoramente bajos [6], por lo que cabe esperar aún una mayor diferencia. Por ejemplo, para la membrana PTFE20 cuando la temperatura media entre el alimento y el permeado es de 40°C y con una diferencia de temperaturas de 20°C, la temperatura media calculada en las interfases líquido-vapor es de 35.7°C. Para afinar más los cálculos habría que realizarlos iterativamente.

Conocidos los coeficientes de transferencia de calor h_1 y h_2 se pueden calcular las temperaturas en las interfases mediante las ecuaciones (4.2.29) a (4.2.31), y con estas temperaturas y las temperaturas t_F y t_P se puede determinar el coeficiente de polarización de temperaturas. Los resultados, como se muestran en la Tabla 6.2.2, reflejan que dichos

coeficientes son mayores para la membrana PVDF22 que para las de PTFE con o sin soporte. Asimismo, se observa que la temperatura media influye en el coeficiente de polarización de temperaturas, disminuyendo éste al aumentar la temperatura media. Sin embargo, no se aprecia una dependencia significativa con la diferencia de temperaturas, ni con el tamaño de poro o si la membrana está soportada o no.

Tabla 6.2.2: Coeficientes de polarización de temperaturas para diferentes membranas, temperatura medias, diferencias de temperaturas y concentraciones iniciales de alcohol isopropílico. Destilación en membranas con “gap” de aire.

$t_m / \Delta t$ (°C)	τ							
	PVDF22 $C_0 = 30$ g/l	PVDF22 $C_0 = 60$ g/l	PVDF22 $C_0 = 90$ g/l	PTFE20 $C_0 = 60$ g/l	PTFE20 $C_0 = 120$ g/l	PTFE20 $C_0 = 180$ g/l	PTFE45 $C_0 = 120$ g/l	PTFS20 $C_0 = 120$ g/l
25 / 5	0.90	0.90	0.88	0.70	0.68	0.63	0.66	0.69
40 / 5	0.81	0.82	0.80	0.54	0.51	0.45	0.50	0.54
40 / 20	0.80	0.79	0.78	0.50	0.47	0.42	0.46	0.47

Para obtener las ecuaciones (4.2.21) y (4.2.27) se realizaron unas aproximaciones que nos permitían despreciar los términos negativos en el sistema de ecuaciones deducido ((4.2.14) y (4.2.15)). Una vez obtenidos los valores de los coeficientes de transferencia de calor, h_1 y h_2 , se puede comprobar la validez de dichas aproximaciones. Si se toma un caso de los más desfavorables (membrana PTFE20, $t_m = 40^\circ\text{C}$ y $\Delta t = 20^\circ\text{C}$), se comprueba que los términos $h_i \Delta t_i \approx 8600 \text{ W/m}^2$ y $N_a \lambda_a + N_w \lambda_w \approx 8200 \text{ W/m}^2$, mientras que los términos $N_a C_{pja} + N_w C_{pjw} \approx 200 \text{ W/m}^2$ y, por tanto, pueden despreciarse éstos frente a los primeros.

La otra modalidad utilizada en este trabajo fue la de destilación en membranas en contacto directo. Como los experimentos se realizaron con una sola bomba peristáltica, se ha tomado la presión total igual a la media de las presiones a ambos lados de la membrana, que eran muy parecidas ($P_{\text{alimento}} = 1.09 \text{ bar}$ y $P_{\text{permeado}} = 1.04 \text{ bar}$). Además, en este caso las condiciones hidrodinámicas a ambos lados de la membrana eran iguales y, por tanto, los coeficientes de transferencia de calor en las capas límites, h_1 y h_2 , pueden suponerse iguales entre sí ($h_1 = h_2 = 2 h_{ef}$).

En la Fig. 6.2.5 se muestra el ajuste lineal de los datos experimentales, que nos permite calcular los coeficientes de transferencia de calor y de masa, h_{ef} y $\langle C \rangle$, usando la membrana PVDF22 y disoluciones acuosas de alcohol isopropílico ($C_0 = 5\%$ en peso). En este caso se observa un espaciamiento en sus ordenadas más pronunciado que en el caso de “gap” de aire, ya que además de no tenerse en cuenta la diferencia de temperaturas en el

cálculo de las pendientes de las presiones parciales de vapor, en este caso el camino de difusión es más pequeño. Los valores del coeficiente de transferencia de calor efectivo, h_{ef} , y del coeficiente promedio de transferencia de masa, $\langle C \rangle$, obtenidos a partir del ajuste de la ecuación (4.2.35), así como el de cada una de las especies, C_a y C_w , suponiéndose válida la ley de Graham de la difusión (ecuación (4.2.36)) se muestran en la Tabla 6.2.3 para el caso de agua destilada y de disoluciones acuosas de alcohol isopropílico a una concentración inicial de alcohol del 5% en peso.

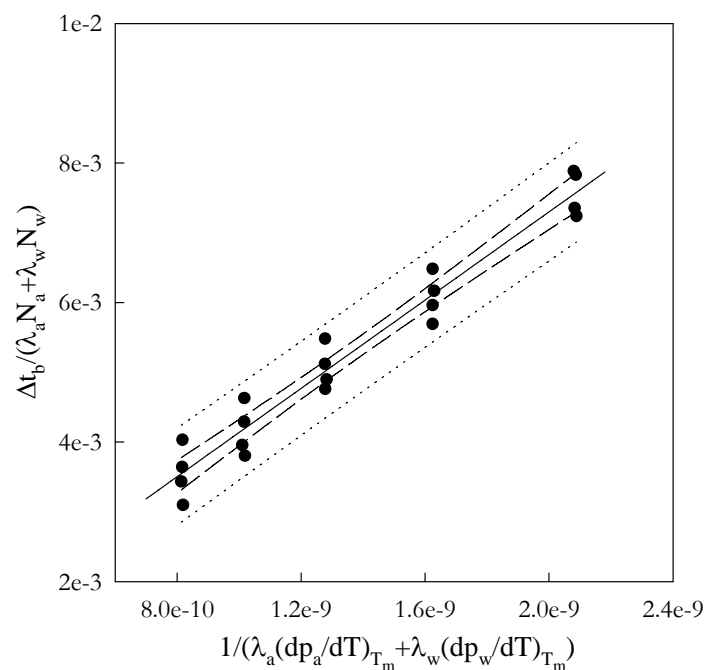


Fig. 6.2.5: Ajuste lineal a la ecuación (4.2.21) de los puntos experimentales. Destilación en membranas en contacto directo. Membrana PVDF22, $C_0 = 5\%$ en peso de alcohol isopropílico en agua. Se han representado con línea continua el ajuste lineal, y con línea discontinua y línea punteada los intervalos de confianza y de predicción al 95% respectivamente.

Tabla 6.2.3: Valores de h_{ef} , $\langle C \rangle$, C_w y C_a (si se tiene en cuenta la ley de Graham de la difusión) obtenidos a partir del ajuste de los puntos experimentales a las ecuaciones (4.2.21) y (4.2.27) respectivamente. Destilación en membranas en contacto directo. Membrana PVDF22. Agua destilada y disoluciones acuosas de alcohol isopropílico.

Concentración inicial (% peso)	h_{ef} (W/m ² K)	$\langle C \rangle$ (10 ⁻⁷ kg/m ² sPa)	C_w (10 ⁻⁷ kg/m ² sPa)	C_a (10 ⁻⁷ kg/m ² sPa)
0	1302	-	4.6	-
5	1027	4.4	4.3	7.8

Si se calculan los coeficientes de transferencia de calor en la capa límite del lado del alimento a partir de los coeficientes efectivos de transferencia de calor para cada una de las

modalidades, en el caso de la membrana PVDF22, se obtiene que $(h_1)_{\text{contacto}} \approx 2(h_1)_{\text{gap}}$. Esto significa que la polarización de temperaturas en el lado del alimento es mayor para la modalidad de “gap” de aire que para la de contacto directo.

En la Tabla 6.2.4 se comparan los coeficientes de polarización de temperaturas para la membrana PVDF22 en las modalidades de contacto directo y con “gap” de aire. Se observa que, para los casos estudiados, dicho coeficiente es mayor para la modalidad de “gap” de aire que para contacto directo.

Tabla 6.2.4: Comparación de los coeficientes de polarización de temperaturas para las modalidades de contacto directo y con “gap” de aire a diferentes temperaturas medias. Membrana PVDF22, disoluciones acuosas de alcohol isopropílico.

$t_m / \Delta t$ (°C)	τ		
	Contacto directo $C_0 = 5\%$ en peso ≈ 49 g/l	“Gap” de aire $C_0 = 30$ g/l	“Gap” de aire $C_0 = 60$ g/l
27.5 / 5	0.61	0.89	0.88
32.5 / 5	0.58	0.87	0.87
42.5 / 5	0.52	0.80	0.81

Por último, si se comparan los valores de los coeficientes de transferencia de masa, de calor, y de polarización de temperaturas obtenidos en este trabajo con los encontrados en la literatura, para la modalidad de contacto directo usando agua destilada como alimento, se comprueban que son muy similares (membrana PVDF45: $C_w = 4.6 \cdot 10^{-7}$ kg/m²s, $\tau = 0.62$ [5], membrana PVDF22: $C_w = 4.7 \cdot 10^{-7}$ kg/m²s, $h_{ef} = 1333$ W/m²K y $\tau = 0.52$ [7]).

6.3 Determinación de los flujos de masa transportados para sistemas multicomponentes

Para los experimentos de destilación en membranas, con “gap” de aire [9] como en contacto directo [10], se ha supuesto razonable pensar que el flujo que va a predominar es el debido a la difusión a través de una película estancada, que para la modalidad de “gap” de aire tendrá un espesor de difusión efectivo $\delta_{ef} = \delta\chi/\varepsilon + d_{gap}$, donde δ , χ y ε son el espesor, la tortuosidad y la porosidad de la membrana respectivamente, y d_{gap} corresponde al espesor efectivo del hueco de aire estancado (ver apartado 2.5.5.1), y que para la modalidad de contacto directo su espesor de difusión efectivo será $\delta_{ef} = \delta\chi/\varepsilon$.

En este apartado se van a calcular los flujos de masa de alcohol y de agua para todos los experimentos examinados en el anterior apartado, teniendo en cuenta sólo la difusión de los vapores de agua y de alcohol a través del aire estancado en las zonas correspondientes a los espesores efectivos. Para realizar este cálculo se ha escrito un programa en lenguaje FORTRAN, que permite calcular de forma iterativa los flujos a partir de unos valores iniciales considerando polarización de temperaturas y, en el caso de disoluciones acuosas de alcoholes, también polarización de concentraciones. En la Fig. 6.3.1 se muestra el diagrama de flujos del programa. Inicialmente, se toman los valores de temperaturas, t_F y t_P , y de concentraciones correspondientes al seno de las disoluciones en el lado del alimento y en el del permeado, tal como se explicó en la sección 4.3. Los valores iniciales de los flujos de masa de agua y de alcohol se toman iguales a cero.

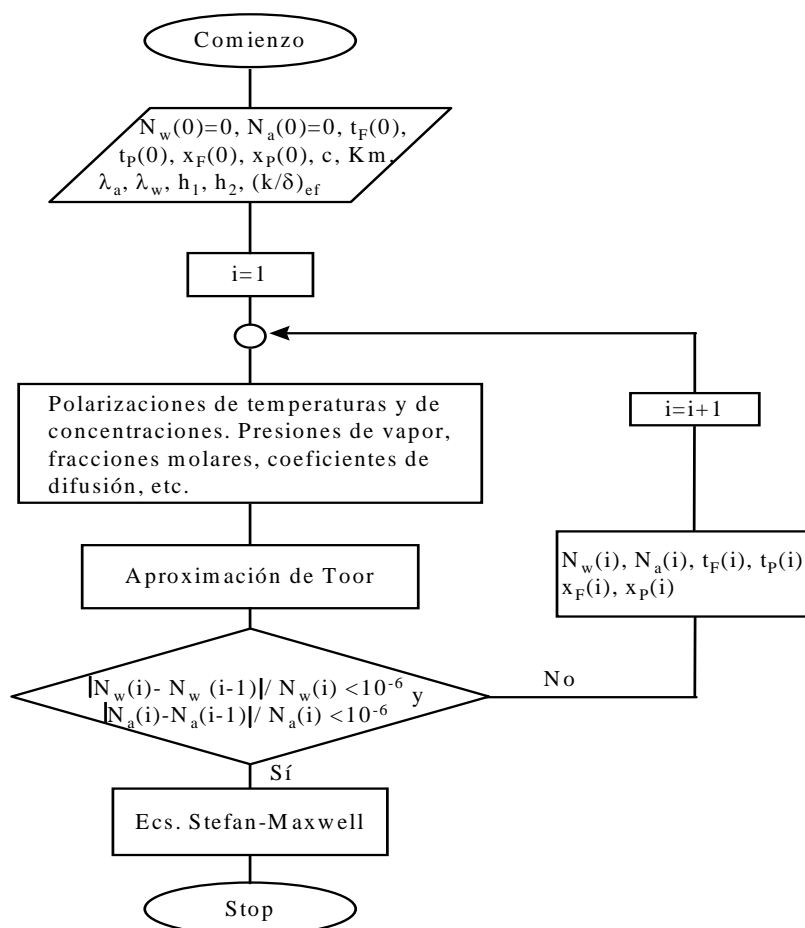


Fig. 6.3.1: Diagrama de flujos del programa para determinar los flujos de masa transportados para un sistema multicomponente, utilizando la aproximación de Toor y las ecuaciones de Stefan-Maxwell.

En el programa se consideran como parámetros fijos: las entalpías de vaporización del agua y del alcohol, la concentración molar de la disolución, los coeficientes de

transferencia de calor h_1 , h_2 y $(k/\delta)_{ef}$, y el coeficiente de transferencia de masa de la capa límite, K , dependiendo de la modalidad. Las ecuaciones empíricas para calcular las presiones parciales de vapor, los coeficientes de difusión, etc. se detallan en el Apéndice B de este capítulo. Las ecuaciones lineales de Toor se utilizan para obtener unos valores iniciales adecuados con los que se pueda resolver el sistemas de ecuaciones no lineales de Stefan-Maxwell.

Todos los parámetros son conocidos o calculados excepto la tortuosidad de la membrana. El valor de la tortuosidad encontrado en la literatura para las membranas utilizadas es de 2 [8, 10, 11]. Para comprobar que este valor era aceptable se ha calculado el flujo de masa, cuando sólo se tiene agua destilada, para la modalidad de contacto directo donde la variación de la tortuosidad influye más. Además, en este caso sólo hay transporte de los vapores de agua y las ecuaciones de Stefan-Maxwell se simplifican. El flujo molar de agua debido a la difusión de su vapor a través del aire es

$$N_w = \frac{PD_{wg}}{RT\delta} \ln \frac{1 - y_{w2}}{1 - y_{w1}}, \quad (6.3.1)$$

donde D_{wg} es el coeficiente de difusión binario vapor de agua-aire, δ es el espesor efectivo, siendo y_{w1} e y_{w2} las fracciones molares de vapor en las interfases líquido-vapor.

En la Fig. 6.3.2 se comparan los flujos de masa calculados a partir de la ecuación (6.3.1) con los flujos de masa experimentales para el caso de una sola especie transportada (agua destilada) en la modalidad de contacto directo. Se ha variado la tortuosidad desde 1 hasta 2, observándose que los puntos que más se aproximan a la bisectriz del primer cuadrante son los calculados cuando la tortuosidad es 2. Por tanto, en todos los cálculos posteriores se ha fijado este valor de la tortuosidad para todas las membranas, concentraciones de alcohol isopropílico y modalidades de destilación en membranas utilizados.

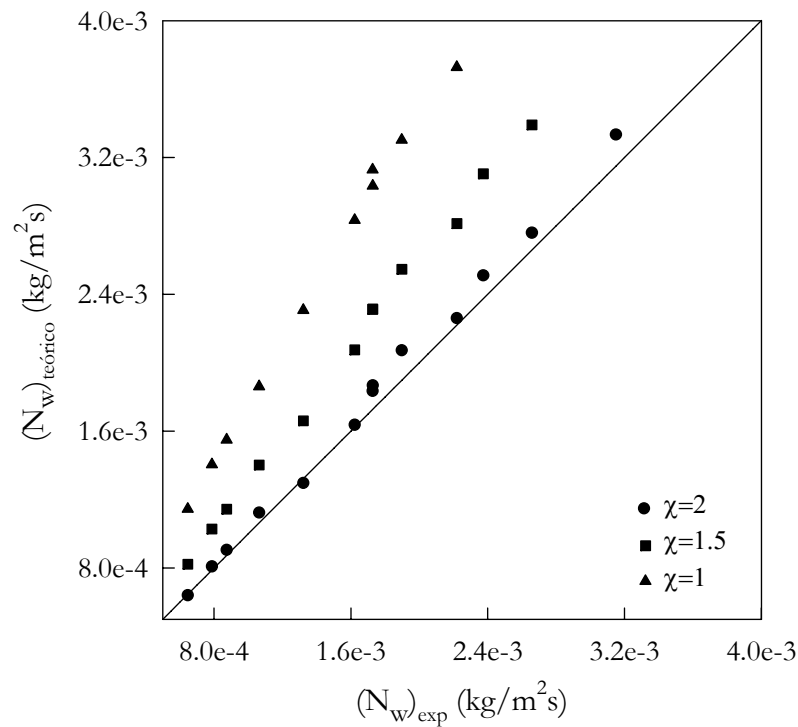


Fig. 6.3.2: Comparación de los flujos de masa calculados con los flujos de masa experimentales para distintos valores de la tortuosidad. Destilación en membranas en contacto directo. Membrana PVDF22, agua destilada.

En las siguientes figuras se comparan los flujos de masa total, de agua y de alcohol obtenidos con la aproximación de Toor y resolviendo el sistema de ecuaciones de Stefan-Maxwell, con los respectivos flujos de masa obtenidos experimentalmente. Se observa en todos los casos estudiados que los flujos de masa calculados con la aproximación de Toor y los calculados con el sistema de ecuaciones de Stefan-Maxwell son muy parecidos.

En las Figs. 6.3.3 y 6.3.4 se comparan los flujos de masa calculados con los experimentales obtenidos para la membrana PVDF22 y diferentes concentraciones de alcohol isopropílico en agua. Se observa que los flujos de masa total y de agua calculados reproducen muy bien los flujos de masa experimentales, con unos errores relativos a los

flujos de masa experimentales $\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|N_{teórico}(i) - N_{exp}(i)|}{N_{exp}(i)} \right)$ menores del 10%. Sin embargo,

los flujos de masa de alcohol calculados son muchos más grandes que los flujos de masa de alcohol experimentales, con errores relativos de hasta el 153%.

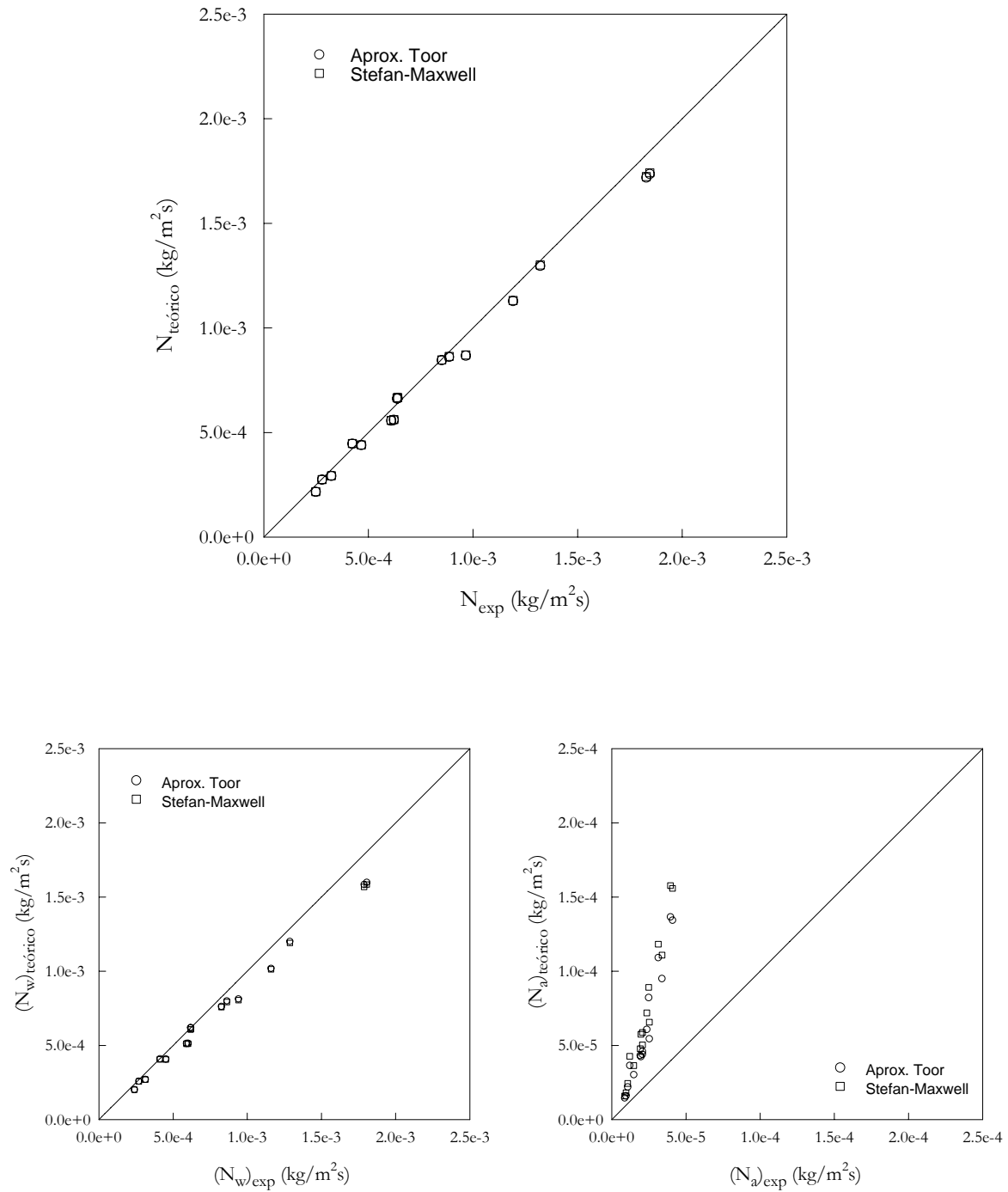


Fig. 6.3.3: Comparación de los flujos de masa calculados mediante la aproximación de Toor (\circ) y mediante las ecuaciones completas de Stefan-Maxwell (\square) con los flujos de masa experimentales. La gráfica superior corresponde al flujo de masa total ($N=N_a+N_w$), la gráfica inferior izquierda corresponde al flujo de masa de agua, N_w , y la de la derecha al flujo de masa de alcohol, N_a . Destilación en membranas con “gap” de aire, membrana PVDF22, $\delta_e=\delta\chi/\varepsilon+d=9.66\cdot10^{-4}$ m, disoluciones acuosas de alcohol isopropílico ($C_0 = 30$ g/l) y distintas temperaturas medias y diferencias de temperaturas.

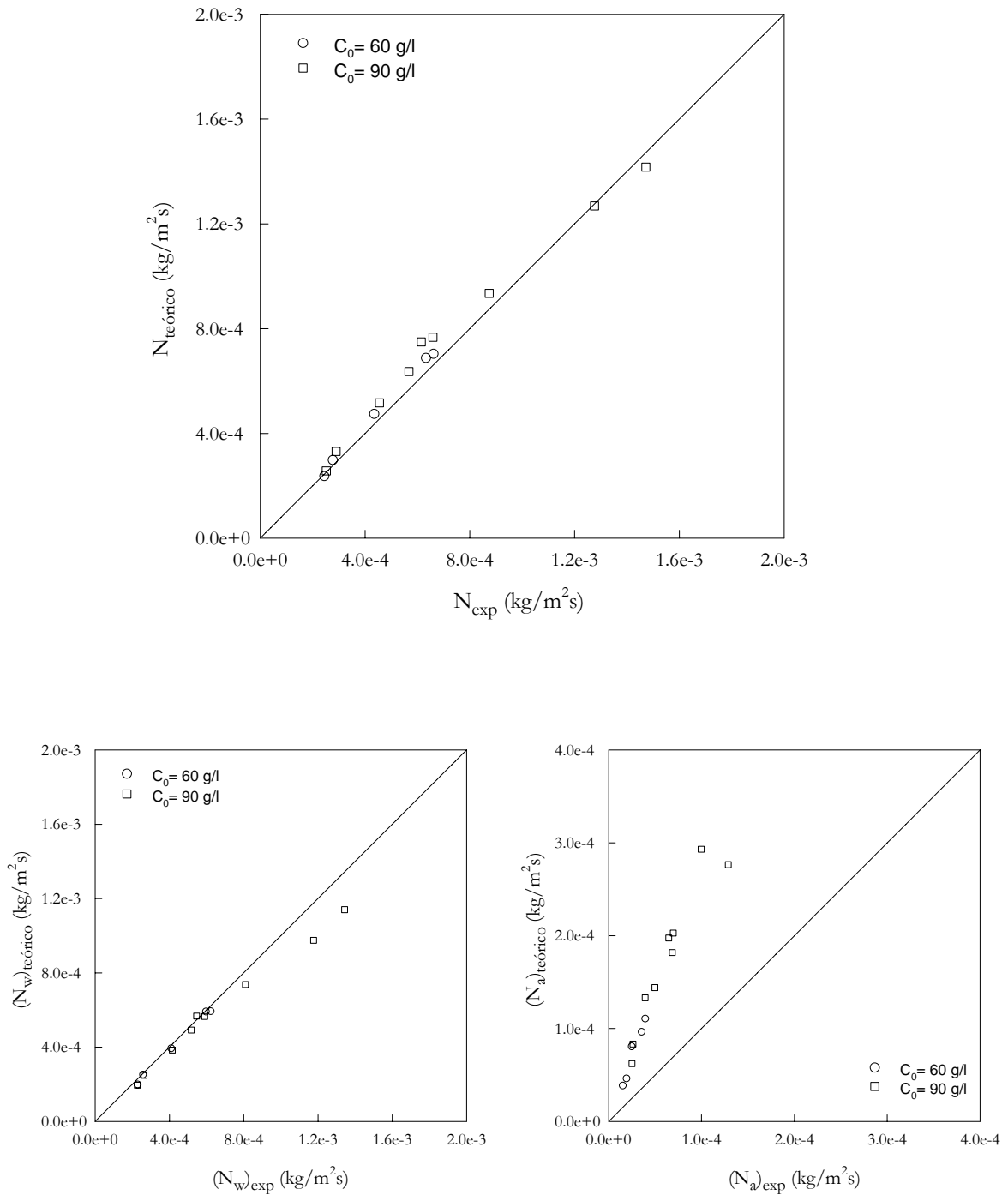


Fig. 6.3.4: Comparación de los flujos de masa calculados mediante las ecuaciones completas de Stefan-Maxwell con los flujos de masa experimentales. La gráfica superior corresponde al flujo de masa total ($N=N_a+N_w$), la gráfica inferior izquierda corresponde al flujo de masa de agua, N_w , y la de la derecha al flujo de masa de alcohol, N_a . Destilación en membranas con “gap” de aire. Membrana PVDF22, $\delta_{ef}=\delta\chi/\varepsilon+d=9.66\cdot 10^{-4} \text{ m}$, disoluciones acuosas de alcohol isopropílico a diferentes concentraciones ((\bigcirc) para $C_0=60 \text{ g/l}$ y (\square) para $C_0=90 \text{ g/l}$) y distintas temperaturas medias y diferencias de temperaturas.

Si se comparan los flujos de masa de alcohol con los de agua se observa que éstos son de un orden de magnitud mayor, y al ser tan grande la diferencia entre ellos la predicción de los flujos de masa de alcohol se hace más imprecisa. Otra posible fuente de error que pudiera justificar la discrepancia entre los flujos de masa de alcohol, calculados y observados, está en la polarización de concentraciones, en concreto, en el coeficiente de transferencia de masa en la capa límite, K , obtenido mediante la analogía de Chilton-Colburn. Se han realizado distintas pruebas variando el valor de dicho coeficiente con el resultado de que al reducir K a un quinto de su valor se reducían los errores relativos del ajuste a un 44%. En este caso los puntos se agrupaban en una nube entorno a la bisectriz del primer cuadrante.

En las Figs. 6.3.5 a 6.3.9 se muestran los resultados obtenidos para los flujos de masa usando diferentes membranas de PTFE, con y sin soporte, y distintas concentraciones iniciales de alcohol isopropílico en agua. En estos casos, los flujos de masa total, de agua y de alcohol calculados se alejan más de los flujos de masa experimentales conforme se hace mayor el flujo. Si se calculan los errores relativos a los flujos experimentales se obtiene que para el caso de la membrana PTFE20 son inferiores al 24% para el flujo de masa total, al 33% para el flujo de masa de agua y al 45% para el de alcohol. En todos los casos estudiados los flujos de masa de agua calculados son menores que los experimentales, mientras que los flujos de masa de alcohol calculados son mayores que los experimentales.

Hay que recordar que para calcular los flujos de masa de agua y de alcohol se han realizado unas series de aproximaciones y se han utilizado ecuaciones empíricas, tanto unas como otras con errores asociados. Además, los coeficientes de transferencia de calor, h_{ef} , se determinaron con unos errores del 25%, por tanto, no es de extrañar que se obtengan errores de dicho orden en los flujos de masa calculados.

Una posible causa de error en los cálculos correspondientes a las membranas de PTFE sin soporte puede ser la determinación del espesor efectivo del “gap” (ver apartado 2.5.5.1), ya que estas membranas tienen muy poca resistencia mecánica y el espesor efectivo medido en condiciones estáticas será muy superior al que se obtendría en las condiciones dinámicas del experimento.

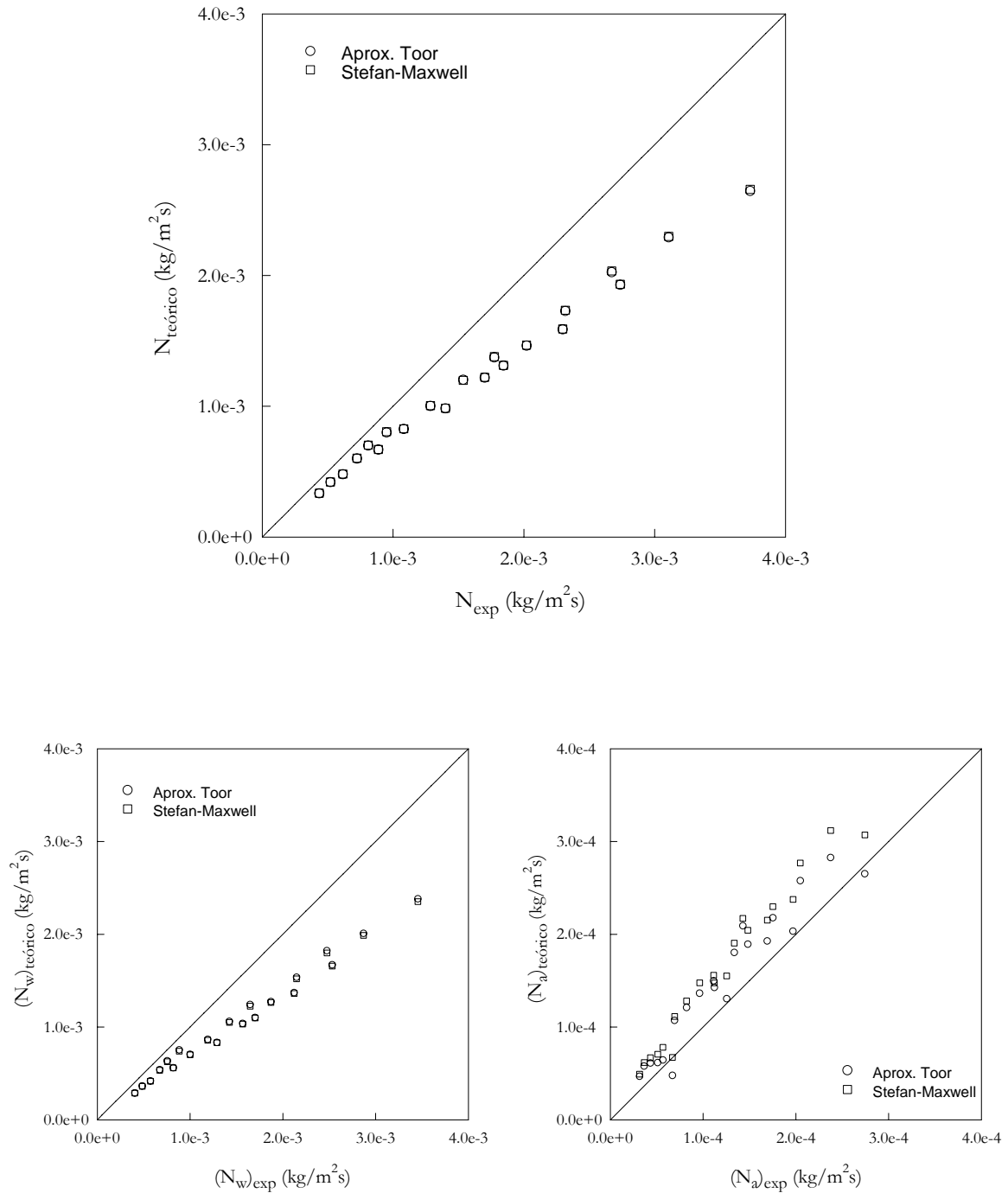


Fig. 6.3.5: Comparación de los flujos de masa calculados mediante la aproximación de Toor (○) y mediante las ecuaciones completas de Stefan-Maxwell (□) con los flujos de masa experimentales. La gráfica superior corresponde al flujo de masa total ($N=N_a+N_w$), la gráfica inferior izquierda corresponde al flujo de masa de agua, N_w , y la de la derecha al flujo de masa de alcohol, N_a . Destilación en membranas con “gap” de aire. Membrana PTFE20, $\delta_{ef}=\delta\chi/\varepsilon+d=6.2\cdot 10^{-4}$ m, disoluciones acuosas de alcohol isopropílico ($C_0 = 60$ g/l) y distintas temperaturas medias y diferencias de temperaturas.

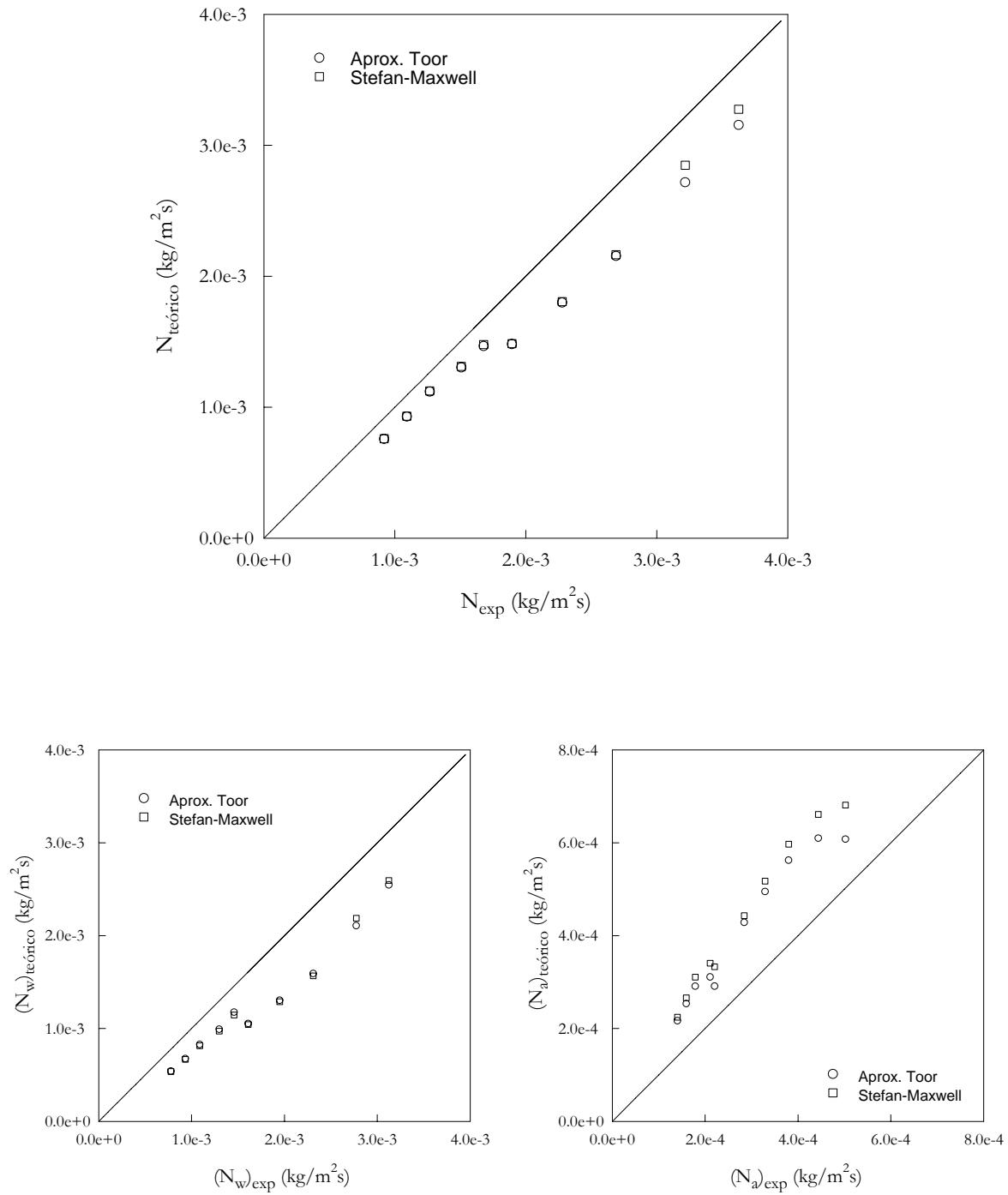


Fig. 6.3.6: Comparación de los flujos de masa calculados mediante la aproximación de Toor (\circ) y mediante las ecuaciones completas de Stefan-Maxwell (\square) con los flujos de masa experimentales. La gráfica superior corresponde al flujo de masa total ($N=N_a+N_w$), la gráfica inferior izquierda corresponde al flujo de masa de agua, N_w , y la de la derecha al flujo de masa de alcohol, N_a . Destilación en membranas con “gap” de aire. Membrana PTFE20, $\delta_{ef}=\delta\chi/\varepsilon+d=6.2\cdot 10^{-4}$ m, disoluciones acuosas de alcohol isopropílico ($C_0 = 120$ g/l) y distintas temperaturas medias y diferencias de temperaturas.

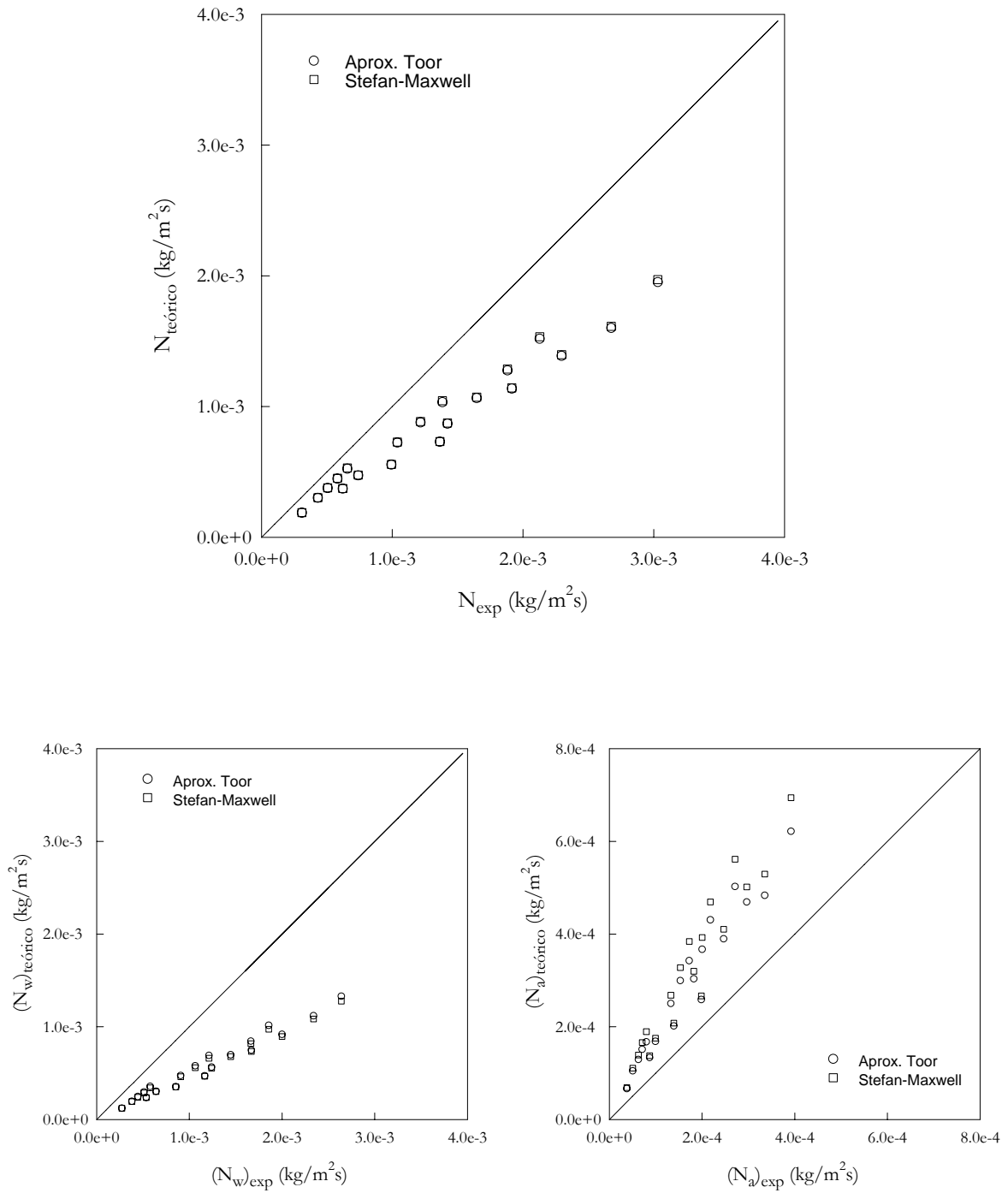


Fig. 6.3.7: Comparación de los flujos de masa calculados mediante la aproximación de Toor (○) y mediante las ecuaciones completas de Stefan-Maxwell (□) con los flujos de masa experimentales. La gráfica superior corresponde al flujo de masa total ($N=N_a+N_w$), la gráfica inferior izquierda corresponde al flujo de masa de agua, N_w , y la de la derecha al flujo de masa de alcohol, N_a . Destilación en membranas con “gap” de aire. Membrana PTFS20, $\delta_{ef}=\delta\chi/\varepsilon+d=1.39\cdot 10^{-3}$ m suponiendo $\varepsilon=0.44$, disoluciones acuosas de alcohol isopropílico ($C_0=120$ g/l) y distintas temperaturas medias y diferencias de temperaturas.

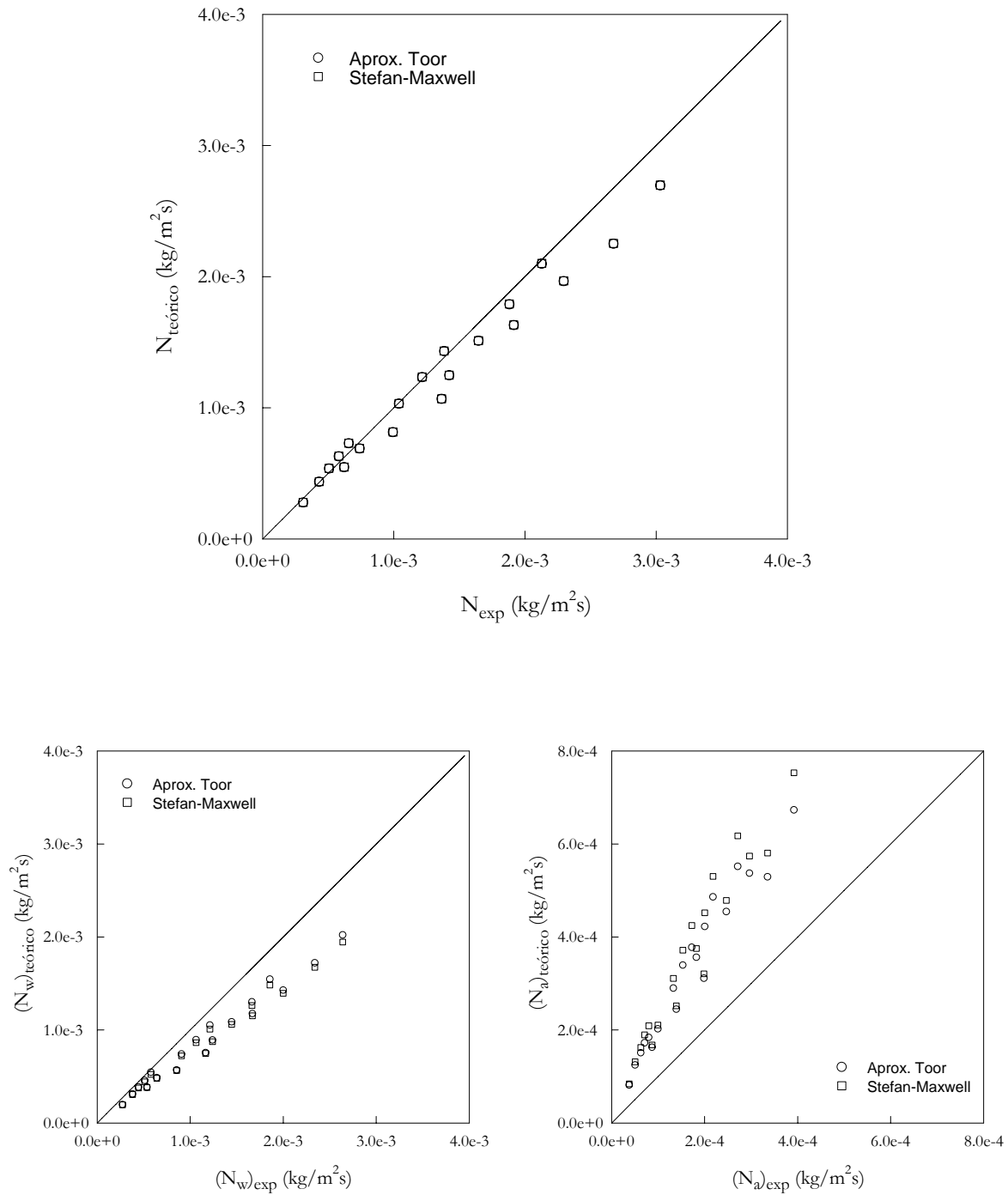


Fig. 6.3.8: Comparación de los flujos de masa calculados mediante la aproximación de Toor (○) y mediante las ecuaciones completas de Stefan-Maxwell (□) con los flujos de masa experimentales. La gráfica superior corresponde al flujo de masa total ($N=N_a+N_w$), la gráfica inferior izquierda corresponde al flujo de masa de agua, N_w , y la de la derecha al flujo de masa de alcohol, N_a . Destilación en membranas con “gap” de aire. Membrana PTFS20, $\delta_{ef}=\delta\chi/\varepsilon+d=9.89\cdot 10^{-4}$ m suponiendo $\varepsilon=0.90$, disoluciones acuosas de alcohol isopropílico ($C_0=120$ g/l) y distintas temperaturas medias y diferencias de temperaturas.

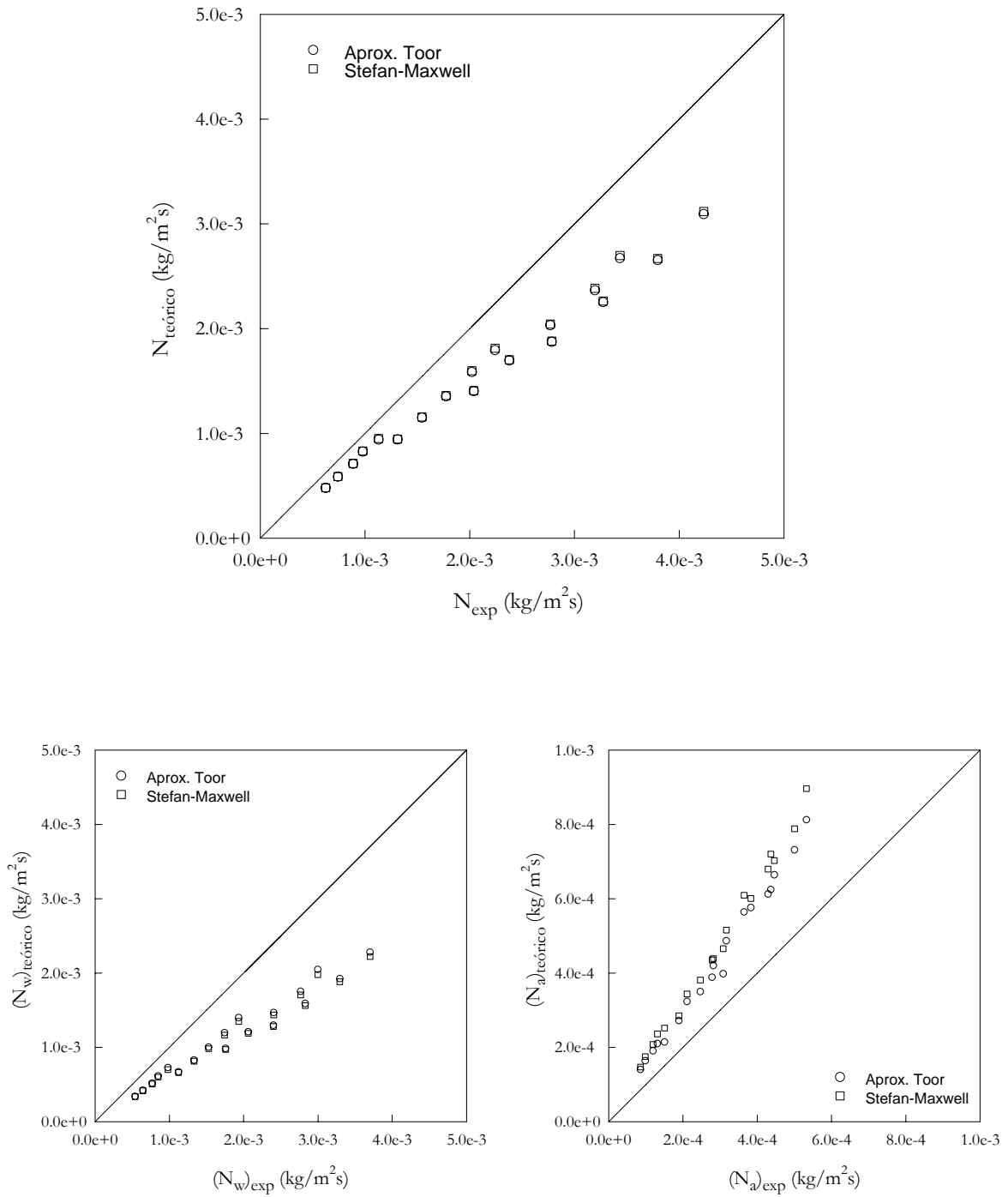


Fig. 6.3.9: Comparación de los flujos de masa calculados mediante la aproximación de Toor (○) y mediante las ecuaciones completas de Stefan-Maxwell (□) con los flujos de masa experimentales. La gráfica superior corresponde al flujo de masa total ($N=N_a+N_w$), la gráfica inferior izquierda corresponde al flujo de masa de agua, N_w , y la de la derecha al flujo de masa de alcohol, N_a . Destilación en membranas con “gap” de aire. Membrana PTFE45, $\delta_{ef}=\delta\chi/\varepsilon+d=4.93\cdot 10^{-4}$ m, disoluciones acuosas de alcohol isopropílico ($C_0 = 120$ g/l) y distintas temperaturas medias y diferencias de temperaturas.

En la Fig. 6.3.7 se han comparado los flujos de masa calculados con los flujos de masa experimentales para la membrana PTFS20, usando el valor de la porosidad de la membrana obtenido experimentalmente, $\varepsilon = 0.44$, (apartado 2.6.5). Los flujos de masa total y de agua presentan diferencias que no se pueden justificar con el error cometido en las medidas del espesor efectivo, ya que estas membranas están soportadas en polipropileno y su resistencia mecánica es muy superior a las otras membranas de teflón. Sin embargo, si se calculan los flujos de masa suponiendo sólo la porosidad correspondiente a la parte de teflón ($\varepsilon=0.90$), éstos son muchos más próximos a los flujos de masa experimentales, con errores relativos del 9%, 22% y 104% para los flujos de masa total, de agua y de alcohol respectivamente. Que los flujos de masa de alcohol calculados se alejen de los experimentales posiblemente es debido a que la analogía de Chilton-Colburn y las hipótesis bajo las cuales se ha estimado la polarización de concentraciones no sean válidas en nuestras condiciones experimentales.

Por último, en la modalidad de contacto directo, se han intentado determinar los flujos de masa total, de agua y de alcohol isopropílico para la membrana PVDF22 teniendo en cuenta la polarización de temperaturas y la de concentraciones, tal como se ha hecho con la modalidad de “gap” de aire, pero no se pudo lograr la convergencia de los flujos de masa impuesta en el programa. Sin embargo, se obtuvo convergencia cuando no se consideró la polarización de concentraciones en el cálculo iterativo. Los valores de los flujos de masa calculados así se muestran en la Fig. 6.3.10. Los errores relativos a los flujos experimentales fueron para el flujo de masa total del 9%, para el flujo de masa de agua del 6% y para el flujo de masa de alcohol del 80%.

Es evidente que existe una polarización de concentraciones a ambos lados de la membrana y que esto influye, principalmente, en el flujo de masa de alcohol. Hay que recordar que las ecuaciones (4.3.3) y (4.3.7) sólo son válidas en condiciones estacionarias y en nuestros experimentos la concentración de alcohol varía claramente con el tiempo. Además, la analogía de Chilton-Colburn, utilizada a ambos lados de la membrana, podría no ser válida también en esta modalidad.

Finalmente, en la Fig. 6.3.10 se observa que los flujos de masa calculados frente a los experimentales, para el alcohol isopropílico y la membrana PVDF22, no se encuentran en una recta de pendiente mayor que la unidad, como en la modalidad de “gap” de aire, sino que están distribuidos erráticamente.

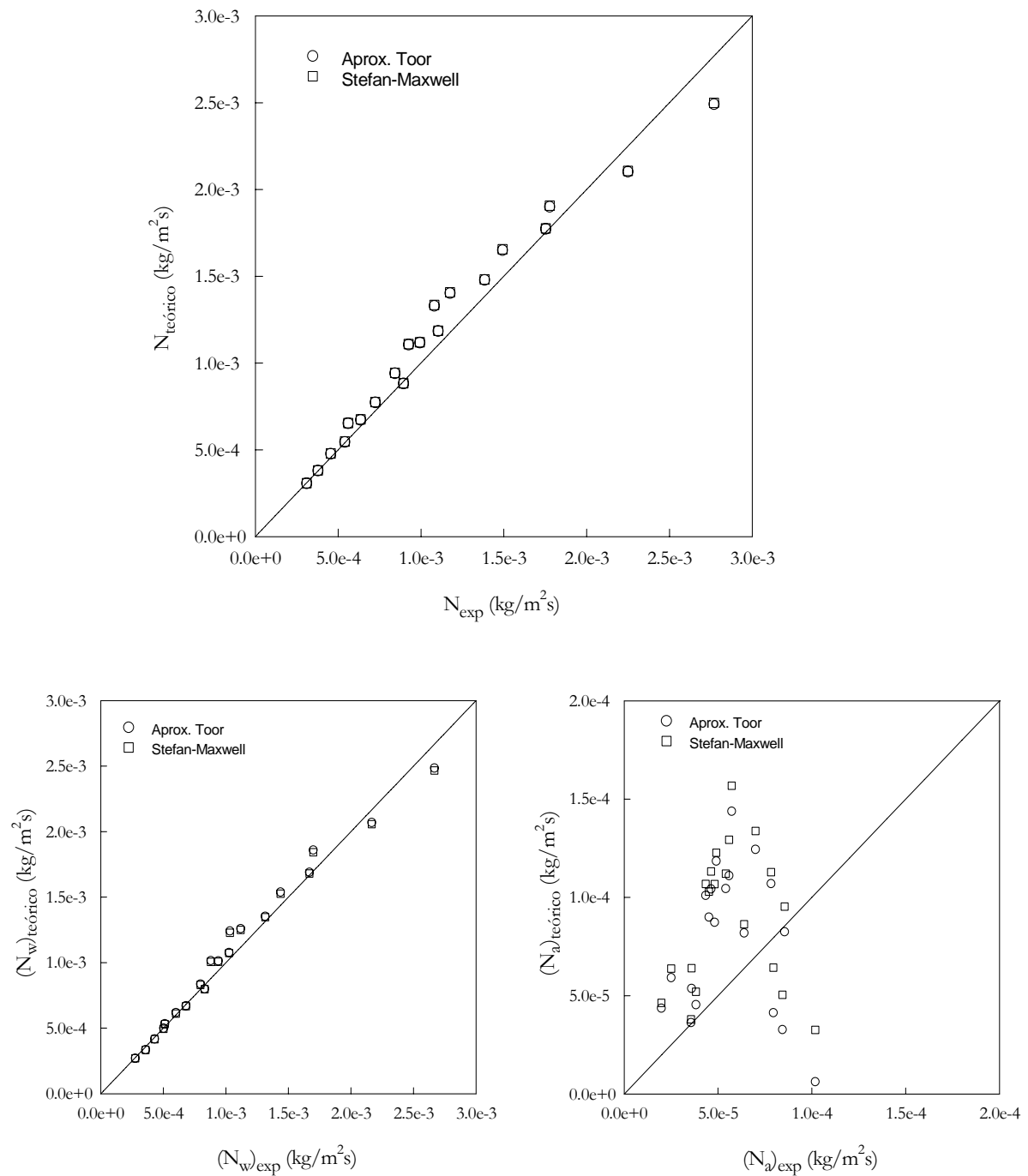


Fig. 6.3.10: Comparación de los flujos de masa calculados mediante la aproximación de Toor (○) y mediante las ecuaciones completas de Stefan-Maxwell (□) con los flujos de masa experimentales. La gráfica superior corresponde al flujo de masa total ($N=N_a+N_w$), la gráfica inferior izquierda corresponde al flujo de masa de agua, N_w , y la de la derecha al flujo de masa de alcohol, N_a . Destilación en membranas en contacto directo. Membrana PVDF22, disoluciones al 5% en peso de alcohol isopropílico en agua, y distintas temperaturas medias y diferencias de temperaturas.

6.4 Bibliografía

- [1] M. Sudoh, K. Takuwa, H. Iizuka, K. Nagamatsuya; "Effects of thermal and concentration boundary layers on vapor permeation in membrane distillation of aqueous lithium bromide solution"; *J. of Membrane Sci.*, **131** (1997) 1-7.
- [2] E. Costa Novella; "Ingeniería Química: 3.Flujo de fluidos" *Ed. Alhambra Universidad* (1987) 84-87.
- [3] A.J. Chapman; "Heat transfer"; *Ed. Mcmillan Publishing Co. 3ª Edición* (1974).
- [4] V. Gekas y B. Hallström; "Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow. I. Critical literature review and adaptation of existing Sherwood correlations to membrane operations"; *J. of Membrane Sci.*, **30** (1987) 153-170.
- [5] R.W. Schofield, A.G. Fane y C.J.D. Fell; "Heat and mass transfer in membrane distillation"; *J. of Membrane Sci.*, **33** (1987) 299-313.
- [6] R.H. Perry y C.H. Chilton; "Manual del ingeniero químico" 6ª Edición; "; *Ed. McGraw-Hill* (1992).
- [7] H. Udriot; "Distillation transmembranaire" capítulo IV; *Tesis doctoral*, (1990) 80-82.
- [8] G.C. Sarti y C. Gostoli; "Use of hydrophobic membranes in thermal separation of liquid mixtures: theory and experiments"; *Membranes and Membrane Processes*, (1986) 349-360.
- [9] C. Gostoli y G.C. Sarti; "Separation of liquid mixtures by membrane distillation"; *J. of Membrane Sci.*, **41** (1989) 211-224.
- [10] K.W. Lawson y D.R. Lloyd; "Membrane distillation. II. Direct contact MD"; *J. of Membrane Sci.*, **120** (1996) 123-133.
- [11] K.W. Lawson y D.R. Lloyd; "Review. Membrane distillation"; *J. of Membrane Sci.*, **124** (1997) 1-25.
- [12] Y. Fujii, S. Kigoshi, H. Iwatani y M. Aoyama; "Selectivity and characteristics of direct contact membrane distillation type experiment. I. Permeability and selectivity through dried hydrophobic fine porous membranes"; *J. of Membrane Sci.*, **72** (1992) 53-72.
- [13] J. Gmehling, U. Onken y W. Arlt; "Vapor-liquid equilibrium data collection: aqueous-organic systems (Supplement 1)"; *Chemistry Data Series. Dechema*, **vol. 1, Part. 1a** (1981) 179-180.
- [14] R.C. Reid, J.M. Prausnitz y B.E. Poling; "The properties of gases & liquids"; *Ed. McGraw-Hill* (1987).
- [15] K. Rañjević; "Tables et diagrammes thermodynamiques"; *Ed. Eyrolles* (1970).
- [16] Sonntag y Van Wylen; "Introduction to thermodynamics classical and statistical"; *Ed. John Wiley & Sons* (1991) 671.
- [17] K.C. Pratt y W.A. Wakeham; "The mutual diffusion coefficient for binary mixtures of water and the isomers of propanol"; *Proc. R. Soc. London A*, **342** (1975) 401-419.

6.5 Apéndice A: cálculo de N_a y N_w

La masa transportada a través de la membrana en función del tiempo será igual a la masa ganada o perdida en cada depósito en función del tiempo, es decir,

$$\Delta m(t) = m(t) - m(t = 0),$$

donde m es la masa que hay en el depósito en un tiempo t . Esta ecuación es válida para el agua y para el alcohol, así como para ambos lados de la membrana y para las modalidades de contacto directo y “gap” de aire. La pérdida de masa en el lado caliente debe ser igual, salvo errores experimentales, a la ganancia de masa en el lado frío. Por tanto, si se escribe esta ecuación en función de la densidad y del volumen de la disolución que hay en cada instante t , queda

$$\Delta m(t) = |\rho(t)V(t) - \rho(0)V(0)|,$$

donde el valor absoluto se ha escrito para obviar el signo, debido a que la masa sea ganada o perdida.

La masa de alcohol transportada a través de la membrana en función del tiempo será

$$\Delta m_a(t) = |0.01w(t)\rho(t)V(t) - m_a(0)|,$$

donde $w(t)$ es el % en peso de alcohol en la disolución, $\rho(t)$ es la densidad de la disolución a la temperatura de ésta y $V(t)$ es el volumen ocupado por la disolución en el depósito en el tiempo t y $m_a(0)$ es la masa de alcohol inicial.

El flujo de masa total será igual a la pendiente de la curva de $\Delta m(t)$ en función del tiempo por unidad de superficie de la membrana, es decir,

$$N = \frac{\Delta \dot{m}(t)}{S},$$

donde S es la superficie efectiva de la membrana.

El flujo de masa de alcohol a través de la membrana (en $\text{kg/m}^2\text{s}$) será igual a

$$N_a = \frac{\Delta \dot{m}_a(t)}{S} = \frac{1}{S} \frac{d}{dt} (|0.01w(t)\rho(t)V(t)|),$$

Análogamente, el flujo de masa de agua transportado a través de la membrana será igual a

$$N_w = \frac{\Delta \dot{m}_w(t)}{S} = \frac{1}{S} \frac{d}{dt} \left(\left((1 - 0.01w(t)) \rho(t) V(t) \right) \right) = N - N_a.$$

En la Fig. 6.5.1 se muestra un ejemplo de las masas transportadas de alcohol y de agua a través de la membrana en función del tiempo para el caso de destilación en membranas con “gap” de aire. En todos los casos estudiados, las curvas de las masas de alcohol y de agua en función del tiempo se han ajustado satisfactoriamente a una recta, de cuya pendiente se ha obtenido el flujo de masa. También se ha observado que las masas transportadas, calculadas a partir de los datos del lado caliente y del lado frío, coinciden en todos los casos salvo errores experimentales.

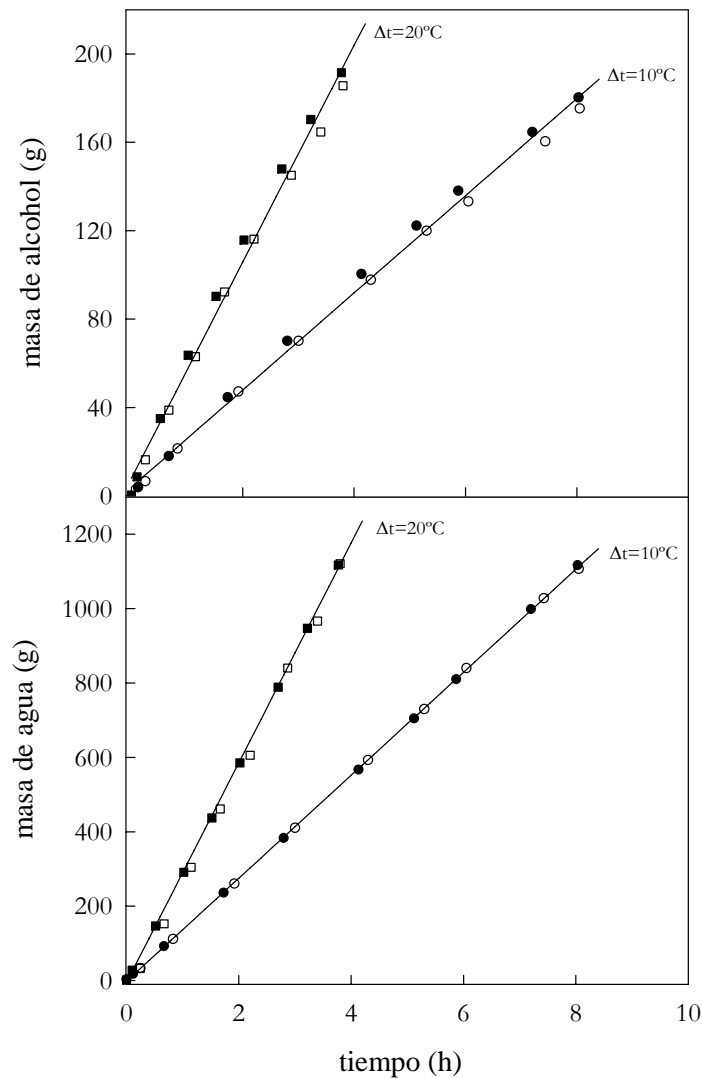


Fig. 6.5.1: Masas de agua y de alcohol transportadas a través de la membrana en función del tiempo para dos diferencias de temperaturas distintas. Destilación en membranas con “gap” de aire. Membrana PTFE20, $C_0 = 120$ g/l de alcohol isopropílico en agua, $t_m = 40^\circ\text{C}$. Los símbolos llenos corresponden a las masas calculadas a partir de los datos del lado caliente y los símbolos vacíos corresponden a las calculadas a partir de los datos del lado frío.

En el caso de la modalidad de contacto directo se ha observado que las curvas de la masa de alcohol en función del tiempo no presentan un comportamiento lineal, tal como se muestra en el ejemplo de la Fig. 6.5.2, mientras que las curvas de la masa de agua en función del tiempo se han ajustado satisfactoriamente a una recta, para todos los casos estudiados.

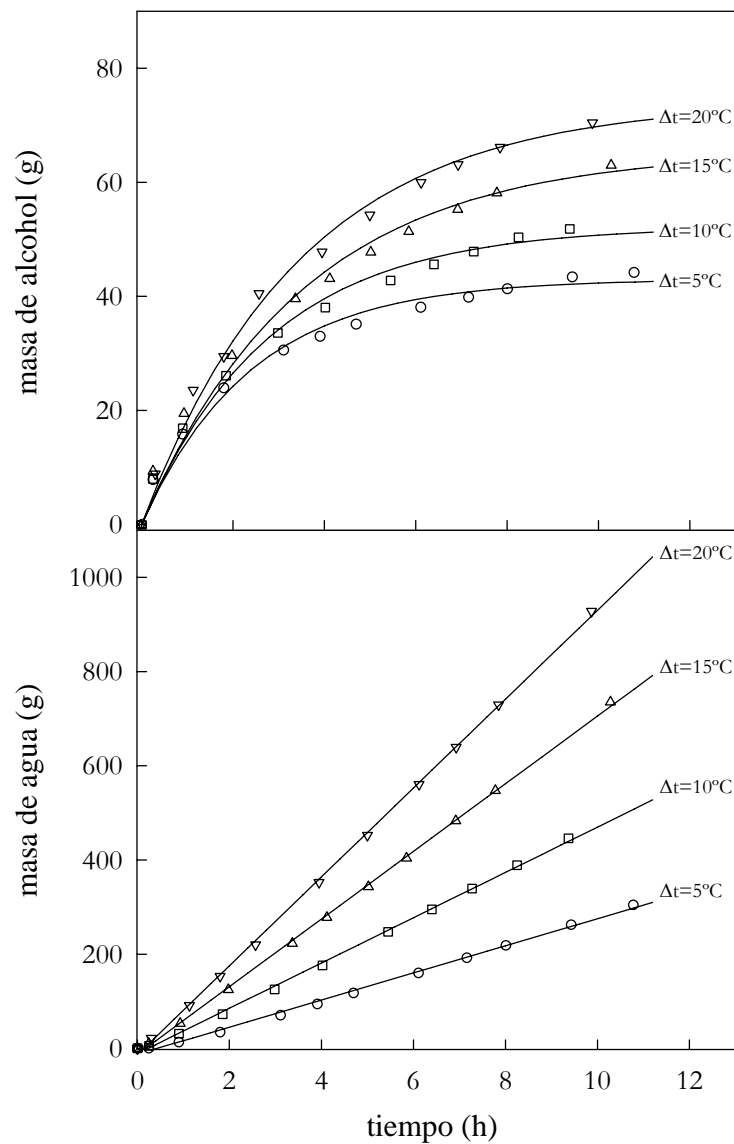


Fig. 6.5.2: Masas de agua y de alcohol transportadas a través de la membrana en función del tiempo para varias diferencias de temperaturas. Destilación en membranas en contacto directo. Membrana PVDF22, $C_0 = 5\%$ en peso de alcohol isopropílico en agua, $t_m = 35^\circ\text{C}$.

Las curvas de la masa de alcohol en función de tiempo se han ajustado a la ecuación empírica [12]

$$m_a(t) = A(1 - \exp(-bt)),$$

donde A y b son los parámetros de ajuste, obteniéndose siempre unos coeficientes de correlación iguales o superiores a 0.91 para al menos 11 puntos.

Por tanto, el flujo de masa de alcohol a través de la membrana en la modalidad de contacto directo es función del tiempo. Sin embargo, como los cálculos teóricos sólo son válidos en condiciones estacionarias, se ha tomado como flujo de masa de alcohol la pendiente de los últimos puntos, que son aquéllos para los cuales la densidad de la disolución permanecía prácticamente constante en el tiempo (ver Fig. 5.3.1).

6.6 Apéndice B

A continuación, se especifican cuáles han sido los datos tabulados, o en su defecto las correlaciones empíricas, utilizados para calcular los diferentes coeficientes y propiedades de las disoluciones acuosas de alcohol isopropílico, de los vapores de agua y de alcohol isopropílico, y del aire que intervienen en los procesos de destilación en membranas.

a) Ecuaciones del equilibrio líquido-vapor para una disolución. Presiones parciales de vapor y coeficientes de actividad

Cuando una disolución está en equilibrio con su vapor se cumple que

$$P_i = x_i \gamma_i P_i^0,$$

donde P_i y P_i^0 son la presión parcial de vapor en la disolución y la presión de vapor del componente puro de la especie i , γ_i es el coeficiente de actividad, x_i e y_i son las fracciones molares de la fase líquida y de la fase vapor de la especie i respectivamente.

La presión de vapor del componente puro (en mm de Hg) se ha calculado a partir de la ecuación de Antoine

$$\log_{10} P_i^0 = A - \frac{B}{t + C},$$

donde t es la temperatura (en grados Celsius) y A , B y C son las constantes de Antoine, cuyos valores para el agua y el isopropanol son [13]:

	A	B	C
agua	8.07131	1730.63	233.426
isopropanol	8.87829	2010.33	252.636

El coeficiente de actividad de la especie i , γ_i , para el caso de disoluciones acuosas de alcoholes se ha calculado a partir de las ecuaciones de Wilson [14, págs. 254-257]

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right),$$

donde los parámetros Λ_{12} y Λ_{21} vienen dados por:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2^L}{v_1^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad \text{y} \quad \Lambda_{21} = \frac{v_1^L}{v_2^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right),$$

siendo v_i^L el volumen molar del líquido puro de la especie i y

$$\lambda_{12} - \lambda_{11} = -1138.227 + 4.8797 \cdot T$$

$$\lambda_{21} - \lambda_{22} = 763.31 + 1.2986 \cdot T$$

donde T viene expresado en Kelvin [13].

Si se tiene en cuenta la ley de Raoult modificada y se supone que la fracción molar de la especie i no varía con la temperatura (ya que los experimentos se han realizado a la misma concentración), la derivada de la presión parcial de la especie i respecto a la temperatura evaluada a la temperatura media del experimento será

$$\left. \frac{dP_i}{dT} \right|_{T_m} = x_i P_i^0 \left. \frac{d\gamma_i}{dT} \right|_{T_m} + x_i \gamma_i \left. \frac{dP_i^0}{dT} \right|_{T_m},$$

donde las presiones vienen expresadas en N/m^2 y las temperaturas en K.

Las fracciones molares en la fase vapor se han calculado usando la ley de Dalton, $y_i = P_i/P$, donde P es la presión total.

b) Conductividades térmicas de líquidos

Para las disoluciones acuosas de alcohol isopropílico se empleó la ecuación de Filippov para disoluciones binarias [14, pág. 562]

$$k_{mezcla} = w_a k_a + w_w k_w - 0.72 w_a w_w (k_w - k_a),$$

donde w_a y w_w son las fracciones en peso del alcohol isopropílico y el agua respectivamente, y k_a y k_w son las conductividades térmicas del alcohol isopropílico y del agua puros en W/mK. Estas conductividades se determinaron con las siguientes correlaciones:

Agua destilada [14, pág. 546]

$$k_w = -3.838 \cdot 10^{-1} + 2.254 \cdot 10^{-3} T - 6.369 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (\text{en W/mK}),$$

donde T es la temperatura en Kelvin. Esta correlación es válida en el rango de temperaturas de 273 K a 623 K.

Alcohol isopropílico [14, pág. 549]

$$k_a = \frac{0.00339 T_b^{1.2} (1 - T_r)^{0.38}}{M^{0.5} T_c^{0.167} T_r^{1/6}} \quad \text{donde } T_c, T_b, T_r \text{ son las temperaturas crítica, de}$$

ebullición y reducida, en Kelvin, respectivamente y M es la masa molar del alcohol isopropílico en g/mol. k_a viene expresada en W/mK.

c) Conductividades térmicas de gases

La conductividad térmica de una mezcla de tres componentes en fase vapor (en nuestro caso corresponden al aire, al agua y al alcohol isopropílico) se puede expresar mediante la ecuación de Wassiljewa con la modificación de Mason y Saxena [14, pág. 530] como

$$k_{mezcla} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i k_i}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}} = \frac{y_1 k_1}{y_1 + y_2 A_{12} + y_3 A_{13}} + \frac{y_2 k_2}{y_1 A_{21} + y_2 + y_3 A_{23}} + \frac{y_3 k_3}{y_1 A_{31} + y_2 A_{32} + y_3},$$

donde y_i y k_i son las fracciones molares y las conductividades térmicas de cada especie respectivamente, y A_{ij} son unos coeficientes que vienen dados por

$$A_{ij} = \frac{\left[1 + (\lambda_{tri}/\lambda_{trj})^{1/2} (M_i/M_j)^{1/4}\right]^2}{\left[8\left(1 + (M_i/M_j)\right)\right]^{1/2}},$$

donde $\frac{\lambda_{tri}}{\lambda_{trj}} = \frac{\Gamma_j (\exp(0.0464T_{ri}) - \exp(-0.2412T_{ri}))}{\Gamma_i (\exp(0.0464T_{rj}) - \exp(-0.2412T_{rj}))}$ y $\Gamma_i = 210 \left(\frac{T_{ci} M_i^3}{P_{ci}} \right)^{1/6}$, siendo M_i , T_{ri} ,

T_{ci} y P_{ci} la masa molar (en g/mol), la temperatura reducida y crítica (en Kelvin) y la presión crítica (en bar) de la especie i , respectivamente.

Las conductividades térmicas (en W/mK) de cada vapor se obtuvieron:

1. Para el caso del aire, por interpolación de los datos tabulados [15, pág. 307].
2. Para el agua [14, pág.515] usando la expresión:

$$k_w = 7.341 \cdot 10^{-3} - 1.013 \cdot 10^{-5} T + 1.801 \cdot 10^{-7} T^2 - 9.100 \cdot 10^{-11} T^3 \quad \text{donde } T \text{ es la temperatura expresada en Kelvin.}$$

3. Para el isopropanol se ha utilizado el método de Roy-Thodos [14, pág. 498]

$$k_a = \frac{(\lambda\Gamma)_{tr} + (\lambda\Gamma)_{int}}{\Gamma},$$

donde $(\lambda\Gamma)_{tr} = 8.757[\exp(0.0464T_r) - \exp(-0.2412T_r)]$, $(\lambda\Gamma)_{int} = 10.02T_r^2$ y $\Gamma = 210(T_c M^3 / P_c)^{1/6}$.

d) Capacidades caloríficas específicas de líquidos a presión constante

Para las disoluciones acuosas de alcohol isopropílico, si se desprecia cualquier efecto de la temperatura sobre la entalpía de mezcla, la capacidad calorífica específica será

$$C_{pm} = x_1 C_{p1} + x_2 C_{p2},$$

donde x_i y C_{pi} son las fracciones molares y las capacidades caloríficas específicas (en J/kg·K) de cada especie. Estas capacidades caloríficas se calcularon de la siguiente manera:

1. Para el agua destilada, por interpolación de los datos tabulados [15, pág. 77].
2. Para el alcohol isopropílico mediante interpolación de las capacidades caloríficas específicas obtenidas por el método de contribución de grupos de Missenard a distintas temperaturas [14, pág. 139].

e) Capacidades caloríficas específicas de gases a presión constante

Se han obtenido a la temperatura deseada por interpolación de los datos tabulados [15, pág. 253].

f) Coeficientes de difusión binarios de líquidos

El coeficiente de difusión binario (en m^2/s) para el alcohol isopropílico y agua destilada se ha calculado mediante interpolación de los datos tabulados [17] para una temperatura y fracción molar del alcohol dada.

g) Coeficientes de difusión binarios de gases

Se han calculado, para todos los casos, a partir de la correlación empírica de Fuller et al. [14, pág. 587]

$$D_{AB} = \frac{0.00143T^{1.75}}{PM_{AB}^{1/2}[(\Sigma v)_A^{1/3} + (\Sigma v)_B^{1/3}]^2}, \text{ donde } M_{AB} = 2[(1/M_A) + (1/M_B)]^{-1}, \text{ en g/mol y } D_{AB} \text{ viene}$$

expresado en cm^2/s si la temperatura está en Kelvin y la presión en bar. $(\Sigma v)_i$ ($i=A, B$) se obtiene para cada especie sumando los volúmenes de difusión atómicos.

h) Entalpías de vaporización

1. Para el agua λ_w , en J/kg, se ha obtenido por interpolación de los datos tabulados [16].
2. Para el alcohol isopropílico se ha calculado a partir de la correlación empírica de Pitzer et al. [14, pág. 220]

$$\lambda_a = \frac{RT_c}{M} \left(7.08(1 - T_r)^{0.354} + 7.28(1 - T_r)^{0.456} \right) \cdot 10^3 \quad (\text{en J/kg}).$$

i) Densidades y viscosidades de la disolución

Las densidades y viscosidades de las disoluciones acuosas de alcohol isopropílico a diferentes temperaturas y concentraciones de alcohol se han determinado por interpolación en los ajustes de los datos experimentales (secciones 2.7.1 y 2.7.2 respectivamente).

Conclusiones

a) Respecto a la presión de entrada de líquido en membranas hidrófobas

1. Se ha diseñado y puesto a punto un dispositivo experimental que permite la medida de la presión de entrada de líquido (LEP) en las membranas en función de la temperatura y de la concentración de las disoluciones en contacto con las mismas. Estas medidas se han completado con las de los ángulos de contacto.
2. El LEP, en todos los casos analizados, decrece cuando aumenta la temperatura, se hace considerablemente menor al aumentar el número de grupos CH_3 del alcohol y disminuye al crecer la concentración de alcohol. Los valores del LEP son siempre mayores para las membranas de PTFE que para las de PVDF. Las medidas de los ángulos de contacto presentan un comportamiento similar.
3. Se han propuesto dos modelos que permiten el estudio cuantitativo de la concentración de mojado o de penetración espontánea del líquido en los poros, así como la estimación del ángulo de estructura promedio máximo y del radio de poro promedio de la membrana. La relación lineal del LEP con la tensión superficial del líquido obtenida es sólo válida en el rango de concentraciones donde la componente dispersiva de la tensión superficial permanece constante.

b) Respecto a las medidas de destilación en membranas

1. Se ha diseñado, construido y puesto a punto un dispositivo experimental versátil que permite realizar experimentos de destilación en membranas en las modalidades de “gap” de aire y de contacto directo.

2. Las características de las membranas se han determinado usando distintos dispositivos y técnicas experimentales que han permitido la medida de su espesor, porosidad y conductividad térmica. Asimismo, se han determinado experimentalmente las dependencias de la densidad y de la viscosidad de las disoluciones empleadas con la temperatura y la concentración.
3. Los flujos de masa experimentales, tanto en la modalidad de “gap” de aire como en la de contacto directo, varían exponencialmente con la temperatura media, linealmente con la diferencia de temperaturas, cuadráticamente con la concentración inicial de alcohol en las disoluciones y aumentan al aumentar el número de grupos CH_3 del alcohol.
4. La dependencia de los flujos de masa, en la modalidad de “gap” de aire, se ajusta igualmente bien a una relación lineal con el espesor del “gap” y a una lineal con la inversa del espesor, en el rango de espesores efectivos utilizado.
5. Los valores obtenidos de los flujos de masa experimentales, ponderados por las entalpías de vaporización, para velocidades de paso altas se han relacionado con el coeficiente de transferencia de calor, o lo que es lo mismo para unas condiciones hidrodinámicas dadas con el número de Reynolds. A partir del ajuste del modelo se ha obtenido el exponente γ característico del sistema.
6. El factor de separación, α , en la modalidad de “gap” de aire, depende mucho de la concentración y tipo de alcohol, disminuyendo en todos los casos al aumentar la concentración de alcohol, en la región de concentraciones pequeñas. Sin embargo, para las membranas de PTFE donde el rango de concentraciones estudiado es más amplio se observa un mínimo a partir del cual α crece rápidamente. Además, el factor de separación aumenta linealmente con la diferencia de temperaturas, pero no se ha apreciado una dependencia clara con la temperatura media.

c) Respecto al análisis de los resultados mediante los modelos teóricos

1. Se han deducido las ecuaciones que nos permiten evaluar las temperaturas en las interfases líquido-vapor en el seno de la membrana, para los casos de contacto directo y “gap” de aire, teniendo en cuenta que hay un transporte en fase vapor de las dos especies (agua y alcohol) a través de los poros de la membrana y considerando la conservación de la entalpía en el proceso. Mediante un ajuste lineal

se han estimado los coeficientes de transferencia de calor efectivo, h_{ef} , y los coeficientes medios de transferencia de masa, $\langle C \rangle$. Haciendo uso de la ley de Graham, se han calculado los coeficientes medios de transferencia de masa para el agua y para el alcohol. Además, se han propuesto ecuaciones que nos permiten estimar la polarización de concentraciones en las condiciones estacionarias para las dos modalidades de destilación en membranas utilizadas.

2. Los coeficientes de transferencia de calor efectivo, h_{ef} , reflejan una cierta dependencia con las características superficiales de las membranas. El coeficiente promedio de transferencia de masa, $\langle C \rangle$, es mayor para las membranas de PTFE que para las de PVDF. Para los coeficientes de transferencia de masa de agua y de alcohol, C_a y C_w , se ha encontrado un comportamiento análogo al de $\langle C \rangle$, siendo siempre mayores para el caso de alcohol.
3. Se han calculado los flujos de masa de agua y de alcohol, suponiendo sólo el mecanismo de transporte debido a la difusión ordinaria de los vapores de agua y de alcohol a través del aire estancado, usando las ecuaciones de Stefan-Maxwell y se han comparado con los flujos de masa experimentales. El procedimiento de cálculo puesto a punto consiste en un método iterativo que tiene en cuenta las polarizaciones de temperaturas y de concentraciones, la aproximación lineal de Toor y el sistema completo de ecuaciones de Stefan-Maxwell.
4. En general, los resultados obtenidos han sido satisfactorios para los flujos de masa total y de agua, sin llegar a reproducirse los flujos de masa de alcohol debido, posiblemente, a que la analogía de Chilton-Colburn y las hipótesis bajo las cuales se ha estimado la polarización de concentraciones no se cumplan en nuestras condiciones experimentales.